

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXX.

I. Ueber die Schallinterferenz einer Stimmgabel;
von H. Kieffling.

Es ist eine sehr bekannte Erscheinung, daß eine tönende Stimmgabel, die in gehöriger Entfernung vor dem Ohr um ihre Längsaxe gedreht wird, in vier verschiedenen Lagen eine Interferenz des Tones zeigt. Ueber die Erklärung dieser Erscheinung scheinen aber noch Zweifel zu obwalten; wenigstens legt Wüllner, der dieselbe in seiner Experimentalphysik Bd. I, S. 591¹⁾, mit Bezugnahme auf die von W. Weber²⁾ über diesen Gegenstand angestellten Untersuchung ausführlich bespricht, Voraussetzungen zu Grunde, die auf mangelhaften Beobachtungen von Chladni beruhen.

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse die Geschichte unserer Erscheinung, die zugleich die Geschichte einer gewissen Klasse von Interferenzerscheinungen überhaupt ist, zuvörderst kennen zu lernen.

Der Erste, der auf sie aufmerksam gemacht hat, scheint Thomas Young zu seyn, in der berühmten Arbeit, in welcher er auch die Entdeckung der Interferenz des Lichtes mittheilt. *Philosophical Transactions. On the theory of light and colours. Read before the Royal Society Nov. 12 1801.* Nämlich in der Erklärung des zweiten Grundsatzes: *And the different intensity of different parts of the same circular undulation may be observed by holding a common tuning fork at arm's length, while sounding and turning it*

1) S. auch Biot Exp. phys. übers. v. Fechner, Bd. II, S. 66 bis 70, und Gehler, Wörterbuch Bd. VIII, S. 447 bis 451 und Bd. V, S. 773 bis 779.

2) Schweigger's Journal Bd. XLVIII, S. 385.

from a plane directed to the ear, into a position perpendicular to that plane¹⁾). Diefes ist das Einzige, was er darüber bemerkt. Eine Erklärung wird nicht gegeben und überhaupt ist auch aus dem Zusammenhang eine klare Vorstellung von der Schallverbreitung, von der mehrmals die Rede ist, nicht zu entnehmen²⁾).

Bald darauf (1804), jedoch ohne von dieser Bemerkung des berühmten englischen Physikers Kenntniß zu haben, wurde dasselbe Phänomen von Vieth in Dessau wahrgenommen und mitgetheilt³⁾. Bei Versuchen über das Nachklingen angeschlagener Körper, wozu er Rectangelscheiben von Glas und Metall, Stimmgabeln, gabelförmig gebogene Glasröbren und Glas- und Metallstreifen anwandte, bemerkte er überall unter gewissen Verhältnissen das völlige Verschwinden des Tones — »was anzuzeigen scheint, dafs es vor dem Ohr eine Stelle giebt, wo ein leiser Klang nicht empfunden wird, ungeachtet derselbe Klang in derselben Entfernung auferhalb dieser Gegend vollkommen hörbar ist; ungefähr so, wie nach dem bekannten Mariotte'schen Versuche auf der Netzhaut des Auges die Stelle, wo der Sehnerv eintritt, nicht empfindet« (!)

Hällström (1805) hat diese Versuche weiter fortgesetzt⁴⁾. Er untersuchte vorzugsweise Scheiben und fand ganz richtig, dafs das Verschwinden des Tones nur davon abhängt, ob die verlängerte Ebene der Scheibe die Oeffnung des Ohres trifft, oder ob sie auferhalb derselben das Ohr schneidet, »diese Erscheinung ist deshalb nicht in einer unbekannten Einrichtung des Ohres zu suchen; vermöge der es in einer gewissen Stelle nicht vom Schalle afficirt wird,

1) S. auch *Phil. lectures T. II*, p. 620.

2) Die Stelle findet sich am Schlufs der Auseinandersetzung von folgendem Theorem: *Proposition II: An undulation, conceived to originate from the vibration of a single particle, must expand through a homogeneous medium in a spherical form, but with different quantities of motion in different parts.*

3) S. Gilbert's Ann. Bd. XVII, S. 117 bis 121.

4) S. Hällström, *Explicatio phaenomenis acustici a cel. Vieth nuper descripti, Praeside G. Hallström Resp. Inberg Aboae 1805.* Auszug daraus in Gilbert's Annalen Bd. XXV, S. 90 bis 98.

sondern beruht auf der eigenthümlichen Bewegungsart der Luft, durch die der Klang dem Ohre zugeführt wird.« Er constatirt nur das Gesetz der ungleichen Intensität der von einem tönenden Körper nach allen Richtungen ausgehenden Schallwellen, ohne dasselbe durch bestimmtere Anschauungen zu begründen. Bei diesen Versuchen beobachtete er auch die Verbreitung der beim Eintauchen eines tönenden Stabes in Wasser erregten Wellen-Erscheinungen, welche wiederholt das Interesse einzelner Physiker auf sich gezogen haben¹⁾.

Demnächst wurden auch die den Knotenlinien tönender Scheiben entsprechenden, also zur Schwingungsrichtung parallel liegenden, Interferenzflächen von Purkinje beobachtet²⁾. Von einem, am 13. April 1825 in der naturhistorischen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur über die Fortpflanzung der Klangfiguren in der Luft, gehaltenen Vortrage, theilt Kastner im 5. Bande seines Archivs einen kurzen Auszug mit. Nachdem Purkinje sich vergeblich bemüht hatte, in Dampf, Rauch oder Staub, die Klangwellen zu fixiren, war er im höchsten Grade überrascht, als er beim Vorbeistreichen des Ohres nahe über der Oberfläche einer klingenden Scheibe mehrere Intermissionen in verschiedenen Richtungen bemerkte. Als er diese in Bezug auf die Stellen der Scheibe unter einander combinirte und mit den durch Sand dargestellten Klangfiguren verglich, fand er sie diesen vollkommen entsprechend. Er bediente sich eines langen, aus Draht und Roßhaaren verfertigten, elastischen Pfeifenrohres, dessen eines Ende in den äußeren Gehörgang des Ohres (während das andere vollkommen verstopft wurde) gesteckt und so gebogen wurde, daß die andere weitere

1) Sömmring und Chladni, Kastner Archiv 1826, Bd. VIII. — Faraday, Pogg. Ann. Bd. 26. — Melde, Pogg. Ann. Bd. 109. — Auch auf einer über einen Rahmen straff gespannten Membran hat später W. Weber die Interferenz sichtbar dargestellt, s. Schweigger's Journal, Bd. I, S. 247.

2) Es ist dies dieselbe Erscheinung die Hopkins objectiv dargestellt hat. *Transact. Cambr. Phil. Soc. T. III.* — Pogg. Ann. Bd. 44, S. 246.

Mündung desselben, senkrecht über der klingenden Scheibe hin und her geführt werden konnte. Eine genügende Erklärung der Erscheinungen hat er nicht gegeben. »Die Intermission« — meint er — »oder was eins ist, die Klangfigur, pflanzt sich also auf eine Strecke ringsherum in der Luft fort, bis sie durch die sich verbreitende Oscillation der Luft, wie der Kernschatten durch den Halbschatten, allmählich verwischt wird. Ebenso erscheint ringsherum am Rande die Intermission, weil die Scheibe nach dieser Richtung nicht oscillirt«. Der Bericht schließt dann mit der Bemerkung: »Diese Versuche lehren zwar Nichts, was sich nach einer ausgeführteren Anschauung der Sache nicht auch von selber verstände, indem die klingende Scheibe als ein System von mehreren klingenden Körpern zu betrachten ist, die durch nicht klingende Räume, von beliebig zu denkender Größe, von einander geschieden sind; daher denn auch der Klang in der Nähe der ruhenden Stellen auch gedämpft und intermittirend erscheinen muß; aber bei dem Allen ist dieses Experiment nicht nur ein Beweis dafür, sondern es wird gewiß jedem Physiker, der sich mit ihm beschäftigen will, ein überraschendes Vergnügen gewähren.« Es ist übrigens diese von Purkinje zuerst bemerkte Schallinterferenz wesentlich verschieden von der, welche Vieth und Hällström beobachtet haben, indem hier die Interferenzfläche (im Allg. eine Cylinderfläche) zur Schwingungsrichtung parallel ist; sie zeigt sich *nur* an den Knotenstellen eines in Schwingungen versetzten Körpers und rührt davon her, daß zu beiden Seiten jeder solchen Stelle fortgesetzt gleichzeitig Wellen entgegengesetzter Natur erregt werden.

Ohne von den früheren Beobachtungen Kenntniß zu haben, entdeckten die Gebrüder Weber bei ihren akustischen Untersuchungen gleichfalls die Interferenz des Tones einer Stimmgabel¹⁾. Sie haben die Erscheinung sehr genau untersucht und zwar nicht nur die Lage der Richtungen, in denen der Ton verschwindet, sondern auch de-

1) S. Wellenlehre (1825) S. 271 bis 274 und Schweigger's Journal Bd. XLVI, S. 108 bis 112.

ren Abhängigkeit von der Breite und Dicke der Zinken. Ihre Beobachtungsmethode war äußerst einfach¹⁾. Sie befestigten einen Pappcylinder von 1 Fuß 3 Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, der an seinen Enden senkrecht abgeschnitten war, horizontal; an den Stiel der zu den Versuchen angewandten Stimmgabel befestigten sie eine Nadel. Einer von ihnen hielt die angeschlagene Stimmgabel fest in seiner Hand vor der einen Oeffnung des Rohres, sein Ohr vor die andere Oeffnung. Der andere faßte die Hand dessen, der die Stimmgabel hielt und sorgte dafür, daß das obere Ende der Zinke immer dem Mittelpunkte der Oeffnung der Röhre gegenüber lag, und von ihm gleich weit entfernt blieb. Der, welcher die Stimmgabel hielt, drehte sie um ihre senkrechte Axe und hielt sie in der Lage, wo sie am schwächsten gehört wurde, fest, während der andere mittels eines Transporteurs und jener an der Stimmgabel befestigten Nadel, den Grad bemerkte, auf den die Nadel zeigte, und welcher den Winkel angab, den die Stimmgabel mit der breiten Seite der Zinke machte. Auf diese Weise untersuchten sie drei Stimmgabeln von wesentlich verschiedenen Dimensionen, wobei die einzelnen Beobachtungen bis auf 4° mit einander übereinstimmten. Es ergab sich, daß die Richtung, in welcher der Ton am schwächsten gehört wird, einen desto größeren Winkel mit der breiten und desto kleineren mit der schmalen Seite der Stimmgabelzinke bildet, je größer die breite Seite im Verhältniß zur schmalen ist; da aber die Interferenzflächen nicht Ebenen, sondern gekrümmte Flächen sind, und bei diesen Beobachtungen nicht die Entfernungen der Axen der einzelnen Gabeln von der Oeffnung der Röhre angegeben sind, so sind dieselben ziemlich werthlos.

Wie es scheint sind die Gebrüder Weber durch theoretische Betrachtungen auf diese Versuche geführt worden, als in Widerspruch stehend mit einer Behauptung von Poisson²⁾, daß nämlich, wenn die ursprüngliche Erschüt-

1) S. Wellenlehre S. 507.

2) *Annales de Chim. et de Phys. par Gay Lussac et Arago* T. XXII, 1823, p. 255.

terung der Luft, nicht wie bei der Ausdehnung einer Kugel nach allen Richtungen stattfindet, sondern nur nach einer Richtung, die Bewegung (Erschütterung) sich *nur* in der Richtung dieser Schwingung bemerkbar fortpflanzt (?) Die Betrachtung, daß bei einem Stabe (bei geradlinigen Transversalschwingungen) immer zwei gleichzeitig von entgegengesetzten Seiten ausgehende sphärische Wellen mit entgegengesetzter Phase in ihrem Zusammenwirken auf die umgebenden Luftschichten zu verfolgen sind, findet sich weder bei Poisson noch in den ersten Untersuchungen der Gebrüder Weber klar und bestimmt ausgesprochen. Daraus hätte sich eben als unmittelbare Folge ergeben, daß das Interferenzphänomen bei einer Stimmgabel in dem Zusammentreffen von vier solchen Wellenzügen seinen Grund hat, deren freie Ausbreitung allerdings noch durch die Reflexion an den innern Zinkenflächen modificirt wird. Um das Verschwinden des Tones in den vier zur Schwingungsebene geneigten Richtungen zu erklären, nehmen sie daher an, daß, indem die Stimmgabel schwingt, nicht nur in der Richtung der Schwingungen abwechselnd verdichtende und verdünnende Wellen ausgehen, sondern fast gleich starke Wellen auch in der darauf senkrechten Richtung, durch eine Art von Reibung, obwohl Poisson die Möglichkeit solcher Wellen in einem elastischen Fluidum läugnet (?) Letztere Wellen würden zwar ebenso schnell fortschreiten, als die in der Richtung der Schwingungen ausgehenden, aber die Lufttheilchen beider Wellenzüge würden sich senkrecht zu einander bewegen¹⁾. An der richtigen Erklärung hinderte sie die Beobachtung, [auf welche natürlich großes Gewicht gelegt werden mußte], daß in der Erscheinung nichts geändert wurde, wenn man die Einwirkung der einen Zinke auf die umgebende Luft dadurch hinderte, daß man sie mit einem weiten dünnwandigen Cylinder überdeckte. Es entging ihnen bei der Unvollkommenheit ihres Versuches, daß dann von der Reflexion der Schallwellen an der zwischen beiden Zinken

1) S. Wellenlehre S. 509.

befindlichen Cylinderwand die Richtung der Interferenzflächen abhängt.

Nachdem nun durch die Weber'schen Versuche die Kenntniß der akustischen Interferenzerscheinungen wesentlich gefördert war, machte Chladni¹⁾ in einer Anzeige des Inhaltes der Wellenlehre, unmittelbar nach dem Erscheinen derselben (1825) darauf aufmerksam, daß man zu Folge einer zuerst von Savart²⁾ an Orgelpfeifen gemachten Beobachtung, das Interferenzphänomen deutlicher beobachten könne, indem man die angeschlagene Stimmgabel über einem mittönenden Glase klingen lasse. Dieses Mittönen findet statt, wenn die Stimmgabel über ein cylindrisches Glas gehalten wird, dessen Höhe so groß ist, daß die darin befindliche Luftsäule, wenn sie in stehende Schwingungen versetzt wird, eben den Ton wie die Stimmgabel giebt. Durch hineingegossenes Wasser kann man dem Ton die richtige Höhe geben, die man auch durch leichtes Anblasen prüfen kann. Indem die Gabel in horizontaler Lage über der Oeffnung des Glases um ihre Axe gedreht wird, wird ihr Ton in hohem Maasse verstärkt, wenn die Schwingungsebene der Zinken zur Oeffnung des mittönenden Gefäßes senkrecht oder parallel liegt, in vier dazwischen liegenden Stellungen hingegen verschwindet der Ton gänzlich. Tönt die Stimmgabel stark und lange nach, so kann dieser Wechsel mehrmals wiederholt und noch in ziemlicher Entfernung deutlich gehört werden. Ein gewöhnliches cylindrisches Medizinglas von $1\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser und 3 Zoll Höhe, zeigt die Tonverstärkung und Interferenz, bei den gewöhnlichen, *a* angehenden Stimmgabeln sehr deutlich.

Wenn man zu diesem von Chladni angegebenen Versuch einen Helmholtz'schen Resonator anwendet, dessen Verbindung mit dem Ohr am bequemsten durch einen Gummischlauch hergestellt werden kann, so ist die Tonverstärkung fast unerträglich und dadurch das völlige

1) S. Kastner's Archiv Bd. VII.

2) S. Schweigger's Journal 1825, Heft (2) S. 423 und 1826, Heft (2) S. 111.

Verschwinden des Tones während der Drehung der Gabel noch hervortretender. [Man kann auch das offene Ende eines dünnen Gummischlauches neben der Stimmgabel bis nahe zum Boden des mittönennden Gefäßes leiten.]

Chladni hat auch die erste, im Wesentlichen wichtige Erklärung der in der Wellenlehre mitgetheilten Versuche gegeben; in einem kleinen Aufsätze, der gleichzeitig mit der oben erwähnten Anzeige der Wellenlehre erschienen ist¹⁾. Er hatte früher gezeigt²⁾, daß sich die Schenkel oder Zinken einer Stimmgabel, indem diese tönt, nicht nach einerlei Richtung, sondern abwechselnd gegeneinander oder von einander bewegen. Geschieht das letztere, so wird außerhalb jedes Schenkels eine verdichtende Welle erregt, während zwischen den auseinandergehenden Schenkeln die Luft sehr verdünnt wird; es muß also auch durch das Zuströmen der Luft von den Seiten in den leer gewordenen Raum, in der auf der Schwingung normalen Richtung eine verdünnende Welle entstehen³⁾. Wenn sich dagegen die Schenkel zu einander bewegen, entsteht durch das Zuströmen der Luft von Außen her nach dem leer gewordenen Raum, hinter jedem Schenkel eine verdünnende Welle. Dagegen wird die Luft zwischen den Schenkeln zusammengedrückt, sie muß nach den Seiten ausweichen und erregt nach der auf der Schwingung normalen Richtung eine verdichtende Welle. Demgemäß kann nach den dazwischen liegenden Richtungen der Schall wenig oder gar nicht verbreitet werden, indem an diesen Stellen die Luft weder nach Außen gestossen, noch nach Innen gezogen wird. Jeder in diesen Richtungen gelegene Punkt ist also als ein Schwingungsknoten anzusehen, indem in jeder um die Stimmgabel herum befindlichen kreisförmigen Strecke (Fig. 2 und 3 Taf. IV) die Lufttheilchen ab-

1) S. Kastner's Archiv Bd. VII, S. 92.

2) Akustik S. 99 und *Traité d'Acoustique* p. 88.

3) S. Fig. 1 Taf. IV, wo die Pfeile die Bewegungsrichtung der Luft, die Zeichen + und — die resp. Verdichtung und Verdünnung derselben bezeichnen sollen.

wechselnd, die durch punktirte Linien angegebenen Lagen annehmen, in derselben Weise wie beim tiefsten Ton einer Glocke¹⁾. Der oben angeführte Versuch mit der Röhre widerspricht dieser Erklärung nicht, indem in der einen Hälfte des umgebenden Luftraumes dieselbe Wirkung in die Quere vermöge der abwechselnden Zusammendrückung und Ausdehnung der zwischen dem freien Schenkel und der Röhre befindlichen Luft auch stattfindet.

Diese durchaus richtige Erklärung scheint Chladni aber bald aufgegeben zu haben in Folge von Versuchen, die er 1826 mit Sömmring²⁾ zusammen über die beim Eintauchen eines tönenden Stabes oder einer Stimmgabel in Wasser entstehenden Wellen anstellte, wodurch er auf eine irrige Vorstellung von der Verbreitung der Schallwellen in in der Luft geführt wurde. Um einen (runden) Stab in einer bestimmten Richtung in Transversalschwingungen zu versetzen, wurde in einiger Entfernung vom Ende ein dünnes gläsernes Stäbchen senkrecht aufgekittet. Wird ein solches Stäbchen mit nassen Fingern oder besser mit einem Läppchen der Länge nach gelinde gerieben, so geräth der Metallstab durch Mittheilung von dem geriebenen Glasstäbchen aus in Schwingungen, und setzt, wenn sein unteres Ende in Wasser (nur wenig unter dessen Oberfläche) eingetaucht ist, die umgebende Flüssigkeit in eine doppelte sichtbare Art von Bewegung. Es entstehen nämlich einerseits Wellen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche jedoch nicht merklich länger dauern, als die Erregung durch die Vibration des klingenden Körpers; anderseits theils gerade, theils kreisende progressive Strömungen der Flüssigkeit. Man kann dieselben nur dadurch sichtbar machen, daß man auf die Oberfläche der Flüssigkeit Bülappsaamen streut, aber nur in sehr geringer Menge, so daß nicht etwa eine zusammenhängende Haut, sondern nur kleine Flocken sich bilden. (S. Fig. 4 und 5 Taf. IV,

1) S. hierzu Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 272 eine kurze Bemerkung von Dove.

2) S. Kastner's Archiv Bd. VIII, S. 91.

wo die Pfeile, die auf der Flüssigkeitsoberfläche eintretenden fortschreitenden Strömungen andeuten. Die Schwingungsrichtung des Stabes Figur 4 ist dieselbe als die der Stimmgabel Figur 5 Tafel IV. »Da nun« — schließt Chladni — »allein Ansehen nach in dem Medium, welches den klingenden Körper umgiebt, es sey Wasser oder Luft, die Schallwellen als primäre oder Stoßwellen denselben Gang nehmen, wie bei diesen Erscheinungen die ebenfalls durch Stofs erregten langsamen, progressiven Bewegungen, so ist wohl ganz klar, daß an einem Stabe ebenso wie an einer Gabel der Schall nicht nur in der Richtung der Schwingungen, sondern such in den Normalrichtungen verbreitet werde, weil in allen diesen Richtungen verdichtende und verdünnende Wellen direct gegen die Gehörwerkzeuge oder die in einer Röhre befindliche Luft wirken, daß hingegen in den vier dazwischen liegenden Richtungen Unterbrechungen stattfinden müssen, weil an solchen Stellen, vermöge der kreisenden Bewegungen, die Wirkungen quer vorübergehen (?)«

Die gleich starke Schallverbreitung in der Richtung der Schwingungen und senkrecht dazu, und das Verschwinden des Schalles in den vier dazwischen liegenden Richtungen, was dieser Betrachtung zu Folge auch bei einfachen prismatischen oder runden Stäben stattfinden muß, glaubt nun Chladni in der That beobachtet zu haben. »Am leichtesten« — meint er — »sey dieß durch das Gehör bemerkbar, wenn man den Stab (am besten eine runde etwa fingersdicke Stange von Eisen oder Messing) an dem oberen Schwingungsknoten mit dem Daumen und Zeigefinger locker in einer senkrechten Lage hält, ihn in der Mitte anschlägt und ihn sodann vor dem Ohre um seine Axe dreht.« Dieß beruht jedoch auf einer Täuschung; wahrscheinlich hat Chladni während der Drehung des Stabes, die bei vollkommen runden und ziemlich genau quadratischen Stäben oft sehr langsamen Schwebungen als Schallunterbrechungen in verschiedenen Richtungen angesehen, und ist eben dadurch in

der eben entwickelten Anschauung der Schallverbreitung wesentlich bestärkt worden.

Durch diese Betrachtung glaubte Chladni auch eine andere, zuerst von E. und W. Weber beobachtete Erscheinung¹⁾ erklären zu können, daß nämlich der Ton einer Stimmgabel, wenn dieselbe (auf einer Drehbank) schnell um ihre Längsaxe rotirt, verschwindet, während er bei langsamer Drehung deutlich wahrnehmbar bleibt. Durch die Drehung nämlich, meint Chladni, werde die Bewegung so schnell im Kreise herumgetrieben, daß in keiner Richtung ein hinreichend wirkender Stofs auf die umher befindliche Luft stattfindet²⁾.

Eine weitere Folge dieser Anschauungsweise ist, daß an einer Stimmgabel 8 Unterbrechungen der Schallverbreitung stattfinden müßten, nämlich 4 in schiefen Richtungen nach Aufsen und 4 in schiefen Richtungen nach Innen. »Die letzteren werden aber« — meint Chladni — »durch die zwischen beiden Schenkeln in normalen Richtungen nach Innen und nach Aufsen gehenden Strömungen und Wellen so überwältigt, daß, wenn beide Schenkel nicht weit von einander abstehen, man schwerlich zwei Unterbrechungen in schiefen Richtungen gegen die einander zugekehrten Seiten der Gabel wird unterscheiden können, so daß dieselben nur an den äußeren Kanten bemerkbar bleiben« (S. Fig. 5).

1) S. Wellenlehre S 510.

2) Diese Erscheinung ist neuerdings von Beetz genauer untersucht worden. S. Pogg. Ann. Bd. 128, S. 490 bis 496. Derselbe hat bei schneller Rotation eine Tonerhöhung bemerkt, die seiner Ansicht nach rein objectiv seyn soll. Dem widerspricht jedoch, daß in der Richtung der Rotationsaxe (wenn dieselbe mit der Stimmgabelaxe zusammenfällt) der Ton unverändert erscheint. Auch andere Versuche, auf die ich hier nicht näher eingehen kann, zeigen, daß die Töne rotirender Stimmgabeln nicht auf so einfache Weise sich erklären lassen. Zufolge einer brieflichen Mittheilung des Hrn. Beetz, ist es diesem übrigens gelungen durch Resonatoren von dem höheren auch einen tieferen Ton zu sondern. Die über diesen Gegenstand angestellten Beobachtungen werden wohl binnen Kurzem in diesen Annalen mitgetheilt werden.

Sehr bald darauf (auch 1826) stellte W. Weber¹⁾ allein ähnliche Versuche mit Stäben an, die ihn zur Bestätigung der (wie wir gesehen haben durchaus unrichtigen) Behauptung Chladni's führten: »dafs es nämlich an jedem Stabe, er mag rund, dreiseitig oder vierseitig seyn, vier verschiedene von demselben ausgehende Flächen giebt, in welchen der Ton des Stabes entweder äufserst schwach oder gar nicht vernehmbar ist und dafs diese Flächen zwischen der Richtung, in welcher der Stab schwingt und der Seitenrichtung, welche auf jener ersteren senkrecht ist, ziemlich in der Mitte liegt«²⁾. Ueber die Versuche, die Weber deswegen angestellt hat, giebt er nur Folgendes (a. a. O. S. 394) an: »Ein 8 pariser Zoll langer, 2 Linien breiter und dicker, sehr sorgfältig gearbeiteter Messingstab wurde an einem Faden aufgehängt, nachdem $\frac{2}{3}$ von der Länge des Stabes (an dieser Stelle liegt genau der Schwingungsknoten des Stabes, wenn er frei schwingend seinen Grundton giebt) abgetheilt und daselbst an den vier Kanten desselben mit einer Feile Einschnitte gemacht waren, so dafs der Faden hier fast um den Stab geschlungen werden konnte. Durch diese lockere Befestigungsart wurde erreicht, dafs der Stab noch länger als eine Stimmgabel forttönte. Er gab den Ton g. Berührte man mit der Fingerspitze die eine Fläche des Stabes, so konnten auf diese Weise beliebig viele Flächen des Stabes dem Ohre durch Drehung des Fingers zugewendet werden. Wenn das herabhängende Ende des Stabes an eine Tischkante stiefs, so berührte entweder gleich im ersten Moment die ganze Fläche des Stabes den Tisch oder es stiefs eine Kante des Stabes an. Nur im ersteren Falle konnte man die Unterbrechung der Schallstrahlen deutlich beobachten. Im letzteren Falle hörte man an der Kante des Stabes Schwebungen, denen ähnlich, welche durch zwei verschiedene aber sehr nahe liegende Töne entstehen«. Auch an einer Eisenstange von 2 par. Fufs 11 Zoll Länge, 6½ Linien Breite und Dicke wurde bei derselben Befestigungs-

1) S. Schweigger's Journal Bd. XLVIII S. 385 bis 430.

2) A. a. O. S. 387.

art die Erscheinung des Verschwindens des Tones, wenn die Kante des Stabes gegen das Ohr gewendet war, und das schwache Wiedererscheinen des Tones, wenn man den Finger noch weiter drehte, so daß die Seitenfläche des Stabes vor das Ohr zu liegen kam, sehr deutlich beobachtet; und zwar auch dann, wenn $\frac{5}{33}$ der Länge zur Befestigungsstelle abgetheilt war, wobei der Stab nicht seinen Grundton, sondern seinen zweiten Falsetten \bar{a} gab und 4 Schwingungsknoten bildete.

Um diese von W. Weber angegebenen Versuche zu wiederholen, habe ich mich zum Festhalten der Stäbe mit großem Vortheil statt des Fadens eines Gummibandes, oder was leichter zur Hand ist, eines Stückes Gummischlauch bedient. Ein damit in einem Knotenpunkt umschlungener Stab tönt ungemein hell und lange, verschiebt sich nicht zwischen den Fingern und läßt sich außerdem mit Leichtigkeit um seine Axe drehen.

Statt nun diese auffallende Erscheinung gründlicher experimentell zu prüfen, hat W. Weber nur die Gestalt und Lage der bei einer Stimmgabel auftretenden Interferenzflächen genau ermittelt. Zu dieser Untersuchung mußte eine horizontal befestigte Stimmgabel, vor der Mündung einer senkrecht stehenden, auf denselben Ton abgestimmten Resonanzflasche um ihre Längsaxe gedreht werden können, ohne daß sie sich jener Oeffnung näherte oder von ihr entfernte. Diefes wurde dadurch bewirkt, daß in die Axe eines Wollastonschen Reflexionsgoniometers eine sehr genau gearbeitete Stimmgabel mit ihrem Stiel eingefügt wurde, der, um die Mittheilung der Schwingungen an das Goniometer und eine beträchtliche Resonanz desselben zu verhindern, vorher mit Papier umwickelt war. Es wurde ferner die Oeffnung der mittönenden Flasche bis auf einen $\frac{8}{10}$ Linien breiten, mit der Längsaxe der Gabel parallel laufenden Spalt geschlossen, und nun die Winkel genau gemessen, welche die Flächen der Stimmgabel mit der Oeffnung der Flasche dann bildeten, wenn der Ton am schwächsten gehört wurde, wobei man die Stimmgabel überhaupt

nur so leise tönen liefs, dafs ihr Ton ohne Vermittlung der Flasche nicht gehört werden konnte, also auch dann nicht, wenn die Spalte sich gerade an einer Stelle befand, wo die Schallschwingungen der Stimmgabel verschwanden, indem dann die im Glase befindliche Luftsäule (durch die schwingende Stimmgabel) nicht zwischen der Spalte hindurch in eine stehende Schwingung versetzt werden konnte. Aus den auf diese Weise angestellten Beobachtungen ergab sich das Gesetz:

Dafs alle Punkte, wo der von der Stimmgabel ausgehende Ton verschwindet, zusammengenommen hyperbolische, den Kanten der Gabel parallel laufende Cylinder bilden (deren senkrechte Durchschnitte also Hyperbeln sind, welche ihre Brennpunkte in den Kanten der Stimmgabel haben) die noch am Ende der Zinken nach Aussen hyperbolisch gekrümmt sind.

Die Erklärung dieser Erscheinung, die ja gleichzeitig auch die Erklärung der vermeintlichen vier Interferenzflächen an jedem Stabe enthalten mußte, machte natürlich grofse Schwierigkeiten, die der geistreiche Physiker auf eine eigene Weise zu überwinden suchte.

Ehe ich die kurze und zum Theil schwer zu verstehende Deduction Weber's hier mittheilen kann, ist es nothwendig den Charakter der Bewegungen einer tönenden Stimmgabel sich vollkommen klar zu machen.

Wie aus den Untersuchungen von Chladni (S. Akustik Abschnitt VI) hervorgeht, läfst sich eine Stimmgabel als ein Stab ansehen, dessen zwei Knotenpunkte (welche bei einem geraden Stabe ungefähr um $\frac{1}{2}$ der ganzen Stablänge von den freien Enden abstehen) in Folge der Krümmung so nahe an einander gerückt sind, dafs sie fast ganz zusammenfallen und dessen freie Enden durch die zu einander gebogenen Zinken dargestellt werden. Mithin werden alle Erscheinungen, die sich an dem freien Ende eines Stabes beobachten lassen, wenn derselbe in Transversalschwingungen versetzt wird, deren Richtung zu einem Paar Seitenflächen parallel ist, auch an jeder Zinke einer tönenden Stimmga-

bel auftreten müssen, nur modificirt durch die in unmittelbarer Nähe von der andern Zinke ausgehenden Schallwellen. Die stehenden Schwingungen eines durch Anstreichen oder Anschlagen zum Tönen gebrachten geraden Stabes entstehen nun offenbar, ganz analog den stehenden Wasser- und Seilwellen, welche in der Wellenlehre S. 262 sehr klar und ausführlich behandelt sind, aus der Durchkreuzung der verschiedenen, an beiden Stabenden reflectirten, fortschreitenden Wellenzüge. In Folge dieses Zusammenwirkens ist aber die schließliche constante Bewegung der Art, daß in allen Querschnitten längs des ganzen Stabes, die Bewegung gleichzeitig erfolgt. Während die Theile des Stabes zwischen den beiden Knotenpunkten nach einer Seite hin sich bewegen, wird von beiden Stabenden eine Bewegung nach der entgegengesetzten Seite ausgeführt; sodann gehen alle Theile durch die ursprüngliche Gleichgewichtslage, jeder im Maximum seiner Geschwindigkeit, worauf eine der vorigen analoge Bewegung für jedes Theilchen nach der entgegengesetzten Seite erfolgt. Bei dieser Schwingungsart treten also keine *einzelnen* an dem Stabe hin- und herlaufenden Ausbeugungen auf, sondern die *eine* beobachtbare Ausbeugung bleibt immer an ihrem Orte, indem sie nur abwechselnd aus ihrer Stellung über der Gleichgewichtslage, unter diese und umgekehrt bewegt wird, so daß also die Theilchen, welche rechts und links von dem Gipfel der Ausbeugung liegen, sich immer gemeinschaftlich senken und auch gemeinschaftlich steigen. Bei dieser Art der Bewegung, von deren Richtigkeit ich mich verschiedentlich auf experimentellem Wege überzeugt habe, ist das wesentlich zu betonen, daß in *allen* Querschnitten längs des ganzen Stabes die Bewegung *gleichzeitig* erfolgt, daß also in jedem einzelnen zur Axe des Stabes senkrechten Querschnitt *alle* Punkte des Umfanges *gleichzeitig* ihre Bewegung der umgebenden Luft mittheilen, was namentlich für die Punkte zu beobachten ist, für welche die Richtung der Bewegung auf der Umgränzungsfläche senkrecht steht.

Dem widersprechend berücksichtigt nun Weber, um

die von ihm und Chladni ¹⁾ an Stäben beobachteten Erscheinungen erklären zu können, nur eine *einzelne* der *fortschreitenden* Wellen, deren jede während einer Schwingung das freie Stabende, respective die Zinke der Stimmgabel hin und zurück durchläuft. W. Weber behauptet nämlich, daß eine einzelne Oscillation einer Stimmgabel dadurch zu Stande kömmt, daß beide Zinken gleichzeitig von der Vibration *einer* fortschreitenden Erschütterungswelle hin und zurück durchlaufen werden. Um nämlich das Auftreten von vier Interferenzflächen an einem Stabe erklären zu können, mußte er (alle übrigen möglichen Erklärungsversuche erwiesen sich unzureichend) annehmen, daß die verdichtende Welle, die von derjenigen Seite der Zinke ausgeht, welche die Luft stößt, bei jeder Oscillation etwas früher entsteht, als die verdünnende Welle, die von der entgegengesetzten Seite der Zinke ausgeht, welche die Luft nach sich zieht; daß also auch in jedem der Zinken senkrechten Querschnitt, je zwei einander gegenüberstehende Punkte auf der inneren und äußeren Seitenfläche zur Zinke nicht gleichzeitig erzittern, sondern die verdichtende Luftwelle vor der verdünnenden immer einen Vorsprung voraus habe. Bei der von Weber genauer untersuchten Stimmgabel waren die Zinken ohne die untere Krümmung 4 pariser Zoll lang, 2 Linien dick und breit und standen auch gerade um 2 Linien von einander ab. Sie machte genau 384 Schwingungen in der Secunde. Unter diesen Verhältnissen würde demnach in der Zeit einer ganzen Oscillation der Stimmgabel, also in $\frac{1}{384}$ Secunde, die Vibration der diese Oscillation hervorbringenden, fortschreitenden Welle, eine Länge von 8 Zoll durchlaufen. Diefß muß aber, damit die Interferenz genau in den von Weber gemessenen Hyperbelarmen ²⁾ stattfindet, in der Weise vor sich gehen, daß, wenn die Zinken sich in Folge der an ihnen von den Spitzen nach dem Stiel hinlaufenden, nach Außen convexen Ausbiegungen z. B. von einander entfernen, die von den Punkten der Linie $\beta\beta$ ausgehende (verdichtende)

1) S. oben S. 188.

2) S. Schweigger's J. Bd. XLVIII, S. 410.

Luftwelle (bei beiden Zinken) um 0,00048 Tertien früher entsteht als die von den gegenüberliegenden Punkten der Linie bb ausgehende Welle; dafs diese Verschiedenheit aber, während die Vibration der fortschreitenden Welle die Zinken von Oben nach Unten durchläuft, überall dieselbe bleibt, dafs also, wenn sie nach $\beta_1\beta_1$ gelangt ist, auch hier die verdichtende Welle, von $\beta_1\beta_1$ um denselben Zeittheil früher ausgeht, als die verdünnende von b_1b_1 . Unter diesen Verhältnissen werden offenbar diejenigen Punkte, welche ihre Excursion während des ganzen Verlaufes einer halben Oscillation gleichzeitig ausführen, nicht auf einem senkrecht durch die Zinke gehenden Querschnitt liegen, (weil ja sonst immer je zwei einander gegenüberliegende Punkte gleichzeitig erzitterten) sondern auf einer zum senkrechten Querschnitt geneigten Ebene $\alpha\alpha\beta\beta$, $\alpha_1\alpha_1\beta_1\beta_1$. (Die Strecke ab oder α_1b_1 läfst sich, wie Weber angiebt¹⁾ leicht berechnen; sie wird in 0,00048 Tertien durchlaufen und beträgt mithin $\frac{2}{3}$ Linie, also der Winkel $\alpha\beta b$ ist $= 8\frac{2}{3}^\circ$ denn $\text{tg } \alpha\beta b = \frac{1}{7}$). Damit ist das Wesentlichste der Weber'schen Deduction erschöpft. Seitdem scheinen keine eingehenderen Untersuchungen über diese akustischen Interferenzerscheinungen (wie sie bei allen Transversalschwingungen fester Körper auftreten) angestellt worden zu seyn²⁾.

Eine ganz eigenthümliche Erklärung der Interferenz giebt Brandes³⁾ an. Da nach W. Weber's Angabe die verdichtende Welle der verdünnenden stets vorausgeeilt seyn mufs, nach Schlüssen von Laplace aber die Geschwindigkeit der Schallfortpflanzung in der Luft von der bei jeder Verdichtung frei werdenden, bei jeder Verdünnung gebunden werdenden Wärme abhängt, so hält er es für sehr wahrscheinlich, dafs im ersten Moment der Entstehung die verdichtete Welle, als gewaltsamer verdichtet, mehr Wärme frei macht, als nachher im freien Fortgange in der Luft

1) A. a. O. S. 422.

2) Helmholtz erwähnt sie in der Lehre von den Tonempfindungen 1. Aufl. S. 240.

3) S. Gehler's Wörterb. Bd. V S. 779.

der Fall ist, daß das Gegentheil bei der verdünnenden Welle stattfindet, und somit die verdichtende Welle einen constanten Vorsprung vor der verdünnenden beibehalte. Eine gleichfalls unhaltbare Erklärung giebt Munk¹⁾. Diese scheint nach dem Material, welches mir zugänglich war, die vollständige Geschichte der hier zu betrachtenden Interferenzerscheinung zu seyn.

Um nun zu entscheiden, in wie weit die erste von Chladni aufgestellte Erklärung (s. o. S. 184) richtig sey, war es zunächst nöthig die Interferenzerscheinungen an einzelnen prismatischen Stäben genau zu untersuchen²⁾. Ich habe eine große Zahl von Stäben der verschiedensten Art unter den mannigfachsten Umständen untersucht und dabei eine Reihe interessanter Beobachtungen darüber gemacht, in wiefern Ton, Schwingungsform und Interferenz von der Art der Befestigung in den Knotenpunkten, vom Mittönen des Befestigungsmittels, von der Art der Tonerregung usw. abhängt. Die Resultate dieser Untersuchung müssen einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben. Für den vorliegenden Zweck sind nur die Erscheinungen von Wichtigkeit, welche ein transversaltönender Stab bei *geradliniger* Schwingungsform zeigt, d. h. wenn die Bahnen, welche die auf der Axe des Stabes gelegenen Elemente beschreiben, in derselben constanten Ebene liegen. Eine sehr einfache geometrische Betrachtung giebt die Lage der unter diesen Verhältnissen sich bildenden, ebenen Interferenzflächen in vollster Uebereinstimmung mit den Beobachtungen.

Sey irgend ein zur Axe des Stabes senkrechter Querschnitt, dessen zur kleineren Seitenfläche parallele Transversalschwingungen untersucht werden sollen *abcd* (Fig. 7 Taf. IV), so wird derselbe während einer halben Oscillation etwa in die Lage $\alpha\beta\gamma\delta$ gelangt seyn, und zwar in *gleichzeitiger* Bewegung mit allen übrigen Querschnitten auf einer

1) Gehler's Wörterb. Bd. VIII, S. 449.

2) Die Versuche sind im Laboratorium des Hrn. Prof. Magnus angestellt worden.

zwischen zwei Knotenpunkten oder zwischen einem Knotenpunkt und einem freien Ende gelegenen Abtheilung des Stabes. Die ganze in dem Raume vom Querschnitt $bc\gamma\beta$ befindliche Luft wird also verdrängt, während auf der andern Seite ein gleich großer Raum von demselben Querschnitt $add\alpha$ allmählich von dem Stabe verlassen wird. Die rechts comprimirt Luft wird aber nicht nur einen Druck in der Richtung der Bewegung, sondern, da sich der Druck in einem Gase gleichmäßig nach allen Seiten hin fortpflanzt, auch senkrecht darauf, in der Richtung von bc , auf die umgebenden Lufttheilchen ausüben; ebenso wie auf der linken Seite in Folge der Luftverdünnung, die Luft von allen Seiten nach dem luftverdünnten Raum hin, den der Stab bei seiner Bewegung verlassen hat, sich ausdehnen wird. Es werden also gleichzeitig zwei Luftwellen von genau entgegengesetztem Charakter, aber sonst ganz gleicher Intensität etc. entstehen, die sich mit gleicher Geschwindigkeit nach allen Seiten hin ausbreiten. Da aber diese beiden durch die Bewegung des Stabes erregten Wellen von entgegengesetzter Natur genau *gleichzeitig* entstehen, und beide immer *gleich breit* sind, auch mit *gleicher Geschwindigkeit* sich fortpflanzen, so begegnen sie einander genau in einer Linie, welche auf der Bewegungsrichtung und zwar in der Mitte der ihr parallelen Seitenfläche des Stabes (in s. Ruhelage) senkrecht steht; in dieser Linie (resp. Ebene) aber werden sich die Bewegungen der beiden Wellenzüge vollkommen aufheben. Dieselbe Betrachtung gilt für die geradlinigen Schwingungen parallel zur breiteren Seite ad oder bc des Stabes, aus denen sich eine Interferenzebene ergibt, die in der Mitte dieser Seitenfläche auf derselben senkrecht steht. Ebenso gilt diese Betrachtung, wenn die *geradlinigen* Schwingungen des Stabes zu den Seitenflächen geneigt liegen (was sogar bei runden oder nahezu quadratischen Stäben meistens der Fall ist). Auch dann steht die ebene Interferenzfläche, in welcher der Ton verschwindet, auf der Schwingungsebene des Stabes genau senkrecht. Uebrigens kann man auch umgekehrt aus der constanten

Lage der Interferenzflächen auf die Richtung und Form der Schwingungen, deren Folgen sie sind, zurückschließen. Gibt nämlich ein tönender Stab (von beliebigem Querschnitt) nur *einen* reinen Ton an und eine einzige, durch die Axe gehende, constante, ebene Interferenzfläche, in welcher dieser Ton vollständig erlischt, so sind die Schwingungsbahnen der einzelnen Stabelemente offenbar geradlinig und stehen auf dieser Interferenzebene senkrecht.

Um die Interferenzerscheinungen bei transversalschwingenden Stäben genau beobachten und messen zu können, war zunächst ein Apparat zur Befestigung derselben erforderlich, dessen wesentlichste Einrichtung aus Fig. 8 Taf. IV vollkommen ersichtlich ist. Dieser Apparat soll dazu dienen, Stäbe in einer festen unveränderlichen Lage zum Tönen zu bringen, was sich durch Einspannen zwischen Schnur- oder Darmsaiten-Schlingen, oder, wenn ein lang anhaltender Ton erzielt werden soll, zwischen Gummischnüren (wozu man auch dünnen Gummischlauch verwenden kann) vollkommen erreichen läßt. Um dies bequem ausführen zu können, ist in der 1 Fuß breiten, 4 Fuß langen Tafel einer hölzernen Bank in der Mitte eine Spalte angebracht, die zur Aufnahme zweier gabelförmiger hölzerner Träger dient, welche sich längs derselben verschieben und durch Schrauben leicht feststellen lassen. In die Arme der Träger sind je zwei Haken zur Befestigung von Schlingen lose eingelassen, und um dieselben straff anziehen und somit Stäbe von verschiedenen Dimensionen einspannen zu können, sind die Stiele der Haken mit einem Schraubengewinde und einer Schraubenmutter versehen. Bei dieser Befestigungsart ist das sonst unvermeidliche Mittönen des zum Festhalten dienenden Apparates äußerst gering, vor Allem aber wird der tönende Körper bei geeigneter Einspannung so wenig in seinen Bewegungen gehindert, daß längere Stäbe 2 bis 3 Minuten lang einen deutlich wahrnehmbaren Ton geben. Um untersuchen zu können, in welcher Weise die Schwingungsform eines Stabes modificirt wird, wenn derselbe nur an bestimmten Stellen eines

Knotenpunktsquerschnittes, etwa an zwei diametralen Kanten oder in der Mitte aller vier Seitenflächen u. dergl. m. befestigt wird, diene folgende Einrichtung. Zunächst zwischen den beiden Haken ist (an kurzen Fadenschlingen befestigt) ein Messingring eingespannt, dessen innerer Durchmesser 24^{mm} und dessen Dicke 5^{mm} beträgt. Dieser Ring ist an vier genau um 90° voneinander abstehenden Stellen durchbohrt und daselbst mit Schrauben versehen, zwischen deren Spitzen der zu untersuchende Stab auf die mannigfaltigste Weise befestigt werden kann. Um ferner bestimmen zu können, in wie weit dieser Ring selbst an den Bewegungen des Stabes theilnimmt und möglicherweise dieselben modificirt, kann er auf doppelte Weise in den Haken festgespannt werden, entweder an zwei diametralstehenden Schrauben selbst, deren Kopf zu dem Zweck aus einer kleinen Oese besteht, oder in der Mitte zwischen denselben, vermittels eigens dazu eingeschraubter kleiner Oesen.

Zur Beobachtung der bei Stäben sowohl als bei Stimmgabeln auftretenden Interferenzerscheinungen diene ein Apparat, der zugleich mit der Wahrnehmung der Interferenzstellen auch die Messung ihrer rechtwinkligen Coordinaten gestattet. Auf einer 1 Fufs breiten und $1\frac{1}{2}$ Fufs langen, doppelt geleimten, und durch starke Kantenleisten hinreichend gegen Verziehen gesicherten, auf drei 2 Zoll langen starken Mikrometerschrauben ruhenden Holzplatte, ist längs der einen Kante eine nach Innen und einwärts abgeschrägte Leiste befestigt, die einen in Millimeter getheilten Maafstab trägt; längs dieser Leiste ist eine etwa $\frac{3}{4}$ Fufs im Geviert große, gleichfalls wohlverleimte und durch eine Feder von Stahl fest angedrückte Platte verschiebbar, welche mit einem Nonius versehen ist (der $\frac{1}{20}^{\text{mm}}$ Ablesung gestattet) und auf welcher sich der zur Bestimmung der Interferenzstellen dienende Resonator befindet. Dieser besteht aus einem Glascylinder (am besten eignet sich dazu eine Flasche mit weitem Halse, deren Boden abgesprengt ist), dessen eine Oeffnung durch einen Kork dicht verschlossen ist, in dem sich eine kurze, dünne Glasröhre befindet, auf welche ein Gummi-

schlauch, der zum Ohr geleitet wird, aufgesteckt werden kann. Mittels dieses Korkes wird auch die ganze Röhre auf einem Fußgestell von Messing befestigt, welches mittels dreier Stellschrauben auf der verschiebbaren Holzplatte fest aufgestellt ist. Soll dieser Apparat auch dazu geeignet seyn, den einen tönenden Körper (Stimmgabel oder Stab) unmittelbar umgebenden Raum zu untersuchen, ohne daß durch Annäherung desselben, die Schallwellen eine, die Erscheinungen wesentlich modificirende Reflexion erleiden, so muß die obere Oeffnung des Glascylinders bis auf einen schmalen Spalt geschlossen werden können, der von zwei dachartig zu einander geneigten Messingplatten gebildet wird. Es ist deshalb zunächst auf die obere Oeffnung des Resonators ein in der Mitte durchbohrtes Holzprisma aufgekittet, auf dessen beide Seitenflächen Messingplatten aufgeschraubt sind, durch welche jene Durchbohrung bis auf einen Spalt geschlossen werden kann, dessen Breite bei den meisten Beobachtungen ungefähr $0,25^{\text{mm}}$ betrug. Das Volumen des Resonators muß so gewählt seyn, daß die dadurch abgeschlossene Luftmasse, wenn sie in stehende Schwingungen geräth, denselben Eigenton hat, wie der zu untersuchende tönende Körper. Dieser Ton läßt sich am leichtesten an einem Harmonium oder auch an einem Klavier bestimmen, indem man durch Probiren denjenigen Ton aufsucht, der durch den Resonator vorzugsweise verstärkt wird; ist die den Ton zunächst aufnehmende Oeffnung des Resonators klein, oder die Spalte sehr schmal, dann findet diese Verstärkung bei einer längeren Reihe neben einander liegender Töne statt und es ist denn nicht nothwendig das Volumen des Resonators mit peinlicher Genauigkeit abzumessen.

Da die Aufstellung dieses Apparates, der nur bei der genauen Messung der Interferenzflächen an zwei Stimmgabeln angewendet worden ist, immer viel Zeit erforderte, namentlich auch die Justirung desselben eine sehr mühsame Arbeit ist, ist im weiteren Verlaufe der Untersuchungen ein einfacheres und bequemerer Verfahren eingeschla-

gen worden. Mit derselben Schärfe, wie bei Anwendung eines Resonators, läßt sich nämlich das Verschwinden des Tones in einer Interferenzfläche bloß mittels eines Kautschuckschlauches von ungefähr 5^{mm} Durchmesser beobachten, dessen eine Oeffnung in das Ohr gesteckt wird. Wird das andere offene Schlauchende, welches gerade abgeschnitten seyn muß, so daß der Endquerschnitt auf der Axe der Schlauchröhre senkrecht steht, in der Weise durch eine Interferenzfläche hindurchgeschoben, daß dieser Endquerschnitt dieselbe senkrecht durchsetzt, so verschwindet der Ton, wenn sich die Mitte der Röhre genau in der Interferenzebene befindet. Aus wiederholten Versuchen hat sich ergeben, daß z. B. bei Stimmgabeln unter gewissen Verhältnissen eine Verschiebung von 0,1^{mm} genügt, um den Ton verschwinden und wiederauftreten zu lassen, also durch die Interferenzebene hindurchzugehen. Es kommt nun bei der Beobachtung der Interferenzstellen ohne Resonator, bloß mittels eines Gummischlauches, darauf an, ein kurzes, etwa 20^{mm} langes Messingrohr, auf welches ein Gummischlauch leicht aufgesteckt werden kann, mit dem zu untersuchenden Stabe der Art in Verbindung zu setzen, daß es in verschiedenen, genau meßbaren Entfernungen, welche von der Axe des Stabes (resp. der Gabel) bis zum Mittelpunkt der ihm zugekehrten Oeffnung der Röhre zu rechnen sind, genau um diese Axe herum bewegt werden kann, um so die Stellen, in denen der Ton verschwindet, in Polarcoordinaten auszudrücken. Da mir ein einfaches Wollastonsches Reflexionsgoniometer zur Disposition stand, wurde an diesem eine zweckentsprechende Einrichtung angebracht. Dieses Instrument ist gewöhnlich so eingerichtet, daß der Nonius unverschiebbar ist, während die getheilte Kreisscheibe, in deren Mitte eine genau concentrisch gedrehte Ansatz-Axe sich befindet, beliebig gedreht werden kann. Wird an dieser Axe, also auch fest mit der Kreisscheibe, eine Schiene befestigt, längs welcher sich die kurze Röhre mit dem Schlauch verschieben und leicht festklemmen läßt, so kann man mittels dieser Einrichtung die Lage der am Ende eines

Stabes oder einer Gabel auftretenden Interferenzflächen sehr scharf bestimmen. Das Instrument (Fig. 9 Taf. IV) ist so aufzustellen, daß diejenige Axe des zu untersuchenden Körpers, auf welche die Polarcoordinaten bezogen werden sollen, genau mit der Axe des Goniometers zusammenfällt. Der einzige Uebelstand ist der, daß mittelst dieses Apparates nur die Interferenzflächen an den Enden tönender Stäbe untersucht werden können. Im Allgemeinen ist jedoch die Lage dieser Flächen längs eines ganzen Stabes dieselbe, und wo wirklich Aenderungen eintreten, reicht dann die Untersuchung beider Enden aus. Um das ganze Instrument richtig aufstellen zu können, wird es auf dem S. 197 beschriebenen Gestell befestigt, mittelst dessen sich die kleinste senkrechte und seitliche Bewegung ausführen, also die vollkommene Uebereinstimmung in den beiden oben erwähnten Axen herbeiführen läßt.

Es wurde nun zunächst die Interferenz für die geradlinigen Schwingungen vierseitiger prismatischer Stäbe untersucht.

Am einfachsten gestalten sich die Erscheinungen an solchen Stäben, bei denen die Seiten des rechtwinkligen Querschnitts so verschieden sind, daß die beiden tiefsten Grundtöne, die den Transversalschwingungen nach den beiden Querdimensionen entsprechen, weiter auseinanderliegen, als daß Schwebungen bei gleichzeitigem Auftreten derselben entstehen könnten, so daß sich also beide Töne ganz gut nebeneinander beobachten lassen. Man erhält die Erscheinungen am deutlichsten, wenn man einen solchen Stab an den beiden um $0,2242$ der ganzen Länge von den Enden entfernten Knotenstellen zwischen Schlingen von Darmsaiten oder starker Gummischnur in dem oben S. 196 (Fig. 8 Taf. IV) beschriebenen Apparat einspannt. Durch Anstreichen mit einem Violinbogen kann er dann leicht in jeder der beiden Querrichtungen zum Tönen gebracht werden. Einer meiner Stäbe gab parallel zur längeren Seite *gis*, parallel zur kürzeren nahezu *c* (s. Fig. 10 Taf. IV).

In Uebereinstimmung mit der oben angestellten geome-

trischen Betrachtung gestalteten sich an diesem Stabe die Interferenzerscheinungen in folgender Weise:

Wurde der Stab zwischen den Schlingen so eingespannt, daß sie einen gleichmäßigen Druck auf die vier Kanten ausübten und dann mit dem Bogen etwa parallel zur schmalen Seite in der Richtung $\alpha\alpha_1$ angestrichen, so zeigte sich rings um den Stab herum der Ton c, nur in einer von bb_1 wenig abweichenden Richtung $\beta\beta_1$ eine deutliche Interferenz. Genauere Messungen ergaben, daß die obere und untere Hälfte der Interferenzfläche in einer durch die Axe des Stabes gehenden Ebene lagen, also β und β_1 in entgegengesetztem Sinne, aber um gleich viel von der Richtung b und b_1 abwichen. In der Interferenzfläche verschwand der Ton c vollkommen, und statt dessen hörte man fast regelmäßig sehr leise gis, aber auch dieser Ton erlosch fast vollständig, wenn mit möglichster Vorsicht der Stab in einer zu $\beta\beta_1$ senkrechten Richtung angestrichen wurde; ein Beweis dafür, daß die Schwingungsebene und Interferenzebene genau senkrecht zu einander stehen. In der zur längeren Querdimension parallelen Richtung bb_1 angestrichen, gab der Stab überall den Ton gis, nur in der auf $\beta\beta_1$ senkrechten Richtung $\alpha\alpha_1$ verschwand dieser Ton gänzlich; es liefs sich nur ganz leise c vernehmen, welches aber auch fast ganz verschwand, wenn der Stab in der Richtung von $\beta\beta_1$ angestrichen wurde. Eine Reihe von Messungen, die an verschiedenen Stäben ausgeführt wurden, haben ergeben, daß stets die beiden Interferenzflächen $\alpha\alpha_1$ und $\beta\beta_1$ senkrecht zu einander liegen. Wurde der Stab in einer beliebigen Richtung, etwa an einer der Kanten angeschlagen, so konnte man in allen seitlichen Richtungen beide Töne c und gis hören, aber in der dem gis entsprechenden Interferenzebene $\alpha\alpha_1$, c allein, in der dem c entsprechenden Interferenzebene $\beta\beta_1$, gis allein.

Der Grund, weshalb die Interferenzebenen nicht zu den Seitenflächen parallel liegen (ich habe bis jetzt unter Stäben, deren Töne nicht weiter als eine große Terz auseinander liegen, keinen gefunden, bei dem das vollkommen der Fall

gewesen wäre), ist wohl der Mangel an Homogenität des Materials; wenigstens läßt sich diese Abweichung auch künstlich hervorrufen; z. B. dadurch, daß man den Stab in den ihn festhaltenden Schlingen so dreht, daß nicht alle Kanten gleichen Druck von denselben erfahren, oder auch indem man an zwei gegenüberliegenden Kanten Lederstückchen unterschiebt, wodurch offenbar bewirkt wird, daß der Widerstand, der bei den Schwingungen des Stabes durch das Mittönen des Befestigungsmittels in den verschiedenen Richtungen zu überwinden ist, verschiedenen Werth hat. Auf diese Weise kann man leicht die Abweichung der Interferenzflächen von der Normalrichtung bis gegen 30° treiben.

An Stäben von nahezu quadratischem Querschnitt ist die Beobachtung der Interferenz viel schwieriger. Nur zwischen Fadenschlingen eingespannt geben dieselben nach keiner Richtung einen reinen Ton, sondern überall Stöße und Schwebungen (vorzugsweise in der Richtung der Kanten), so daß von einer constanten Interferenzfläche in diesem Fall nicht die Rede seyn kann. Diese Schwebungen haben offenbar sowohl Chladni als auch nach ihm W. Weber, da die von ihnen untersuchten Stäbe vor dem Ohr nicht ruhig gehalten, sondern gedreht wurden, für Interferenzen in verschiedenen (vier) Richtungen angesehen. Wenn aber ein solcher Stab in den Knotenpunkten, in der Mitte zweier gegenüberliegender Seitenflächen, zwischen den S. 197 beschriebenen Ringen fest eingespannt wird, so natürlich, daß die zwei Paare ihn in den Ringen haltenden Schrauben in einer Ebene liegen, so gelingt es bald ihm zwischen denselben eine solche Lage zu geben, daß er in dieser Richtung (aa_1 in Fig. 11 Taf. IV) angestrichen einen reinen Ton giebt und senkrecht dazu eine Interferenzebene, während merkwürdiger Weise in dieser letzteren Richtung bb_1 der Ton beim Anstreichen fast ganz versagt oder nur ganz kurz anklingt. Wenn daher ein so eingespannter Stab beliebig angeschlagen wird, so giebt er anfangs überall Schwebungen, aber nach höchsten 30 Se-

cunden ist ein reiner Ton, namentlich hell in der vorhin erwähnten Richtung aa_1 mit der zugehörigen, auf der Schwingungsrichtung senkrechten Interferenzebene wahrzunehmen. Da in diesem Fall die Ringe mittönen, wird der Ton etwas erhöht. Die Richtung, in welcher der Stab einen Ton angiebt, hängt ganz von der Befestigung zwischen den Schraubenspitzen ab; sie fällt im Allgemeinen nicht genau mit der durch die vier festhaltenden Schrauben bestimmte Ebene zusammen und kann sogar durch verschiedenen Druck derselben, also durch stärkeres oder schwächeres Anziehen, verändert werden, wobei auch stets die Tonhöhe geändert wird. Ganz dasselbe ist auch bei runden Stäben der Fall, welche ohne diese Befestigungsart stets langsamere oder schnellere Schwebungen wahrnehmen lassen. Es scheint somit erwiesen, daß wenn ein prismatischer vierseitiger oder runder Stab in irgend welcher durch seine Axe gehenden Ebene in Schwingungen versetzt wird und diese geradlinigen Schwingungen ihre Richtung nicht ändern, der Ton nur in einer ebenen Interferenzfläche erlischt, welche auf dieser Schwingungsebene genau senkrecht steht.

Eine Stimmgabel ist nun, wie schon oben S. 190 bemerkt wurde, als ein Stab anzusehen, dessen zwei Knotenpunkte in Folge der Krümmung ganz nahe aneinander gerückt sind und dessen freie Enden durch die zu einander gebogenen Zinken dargestellt werden. Falls nicht, wegen der kleinen Entfernung der Zinken von einander, die von ihnen beiden ausgehenden Wellenzüge sich gegenseitig durchkreuzten, müßte die Interferenz in zwei einander parallelen, durch die Axen der Zinken gehenden und zur Schwingungsebene derselben senkrechten Ebenen stattfinden. Es ist das nun bei jeder einzelnen Zinke der Fall, wenn man über die andere eine Glasröhre von möglichst kleinem Durchmesser schiebt; ist die Krümmung dieser Röhre so groß, daß trotz der Reflexion, die an der zwischen beiden Zinken befindlichen gekrümmten Glasfläche stattfindet, dennoch (wegen der durch die Krümmung verursachten Zerstreuung der Schallwellen) keine reflectirte

Welle mit den direct erzeugten zur Interferenz gelangt, so zeigt sich in der That eine zur Schwingungsrichtung senkrechte, ebene Interferenzfläche. Bei den meisten der untersuchten Stimmgabeln habe ich diese Fläche zu der durch die beiden Zinkenaxen bestimmten Ebene senkrecht gefunden; in einzelnen Fällen und selbst bei sehr sorgfältig gearbeiteten Gabeln hatte nur die zu einer Zinke gehörige Interferenzebene diese Richtung, die andere ging allerdings auch durch die Zinkenaxe, stand aber nicht genau auf jener Ebene senkrecht. Ich habe in einzelnen Fällen Abweichungen bis zu 5° , oft auch bei beiden Zinken beobachtet. Es fallen also im Allgemeinen die Schwingungsebenen der Zinken nicht zusammen, sondern schliessen unter Umständen einen kleinen Winkel ein, was seinen Grund in der unvollkommenen Homogenität des Materials, namentlich im gemeinschaftlichen Knotenpunkt haben muß. Hat die zur Abschließung der von der einen Zinke ausgehenden Wellenzüge benutzte Glasröhre einen größeren Durchmesser, oder stehen die Zinken sehr wenig von einander entfernt, dann gelangen auch die an der Glaswand reflectirten Wellenzüge zur Interferenz mit den direct von der unbedeckten Zinke ausgehenden, was zur Folge hat, daß die sonst ebene Interferenzfläche etwas nach Aufsen gekrümmt ist; die Krümmung nimmt zu, wenn man zwischen beide Zinken einen schmalen Glasstreifen (Papier oder andere Stoffe geben ungleich gute Reflexion) einschiebt, der kaum breiter als die Zinken zu seyn braucht. Es hängt dann die Krümmung ab von der Entfernung der reflectirenden Glastafel, sie nimmt zu, je näher diese Tafel der schwingenden Zinke gebracht wird (s. die in Fig. 12 Taf. IV dargestellte, zur Stimmgabel senkrechte Querschnittszeichnung.) Mittelst des oben S. 199 Fig. 9 Taf. IV beschriebenen Apparates lassen sich auch für diesen Versuch die Polarcoordinaten der Interferenzstellen mit großer Schärfe bestimmen.

Diese durch Reflexion hervorgerufene Krümmung der Interferenzfläche läßt sich übrigens auch an den Enden eines dünnen Stabes beobachten, wenn man eine zur Schwingungs-

ebene
Grund
den
ten, a
s. ob
war
ihrer
der
wen
züge
I
mun
nung
sung
Verp
der
Inter
die
hyp
sche
Fläc
in g
die
Asy
der
hän

ein
Sei
rire
an
ten
tige

fläc
üb
wo

ebene senkrechte Glastafel demselben nähert. Das ist der Grund, weshalb die Gebrüder Weber keine Aenderung in den Interferenzflächen an einer Stimmgabel beobachten konnten, als über die eine Zinke eine Pappröhre geschoben wurde s. oben S. 182. Die von ihnen angewendete Pappröhre war eben so weit, also so wenig gekrümmt, daß die an ihrer Außenseite stattfindende Reflexion dieselbe Krümmung der Interferenzfläche der unbedeckten Zinke hervorrief, als wenn die von der bedeckten Zinke ausgehenden Wellenzüge mit zur Interferenz gelangten.

Läßt man beide Zinken unbedeckt, so hängt die Krümmung der Interferenzflächen von der gegenseitigen Entfernung der Zinken ab. Ich habe eine große Zahl von Messungen darüber angestellt, dieselben sind aber erst bei der Vergleichung mit den aus einer theoretischen Ableitung der Interferenzflächen gewonnenen Zahlen von Werth und Interesse. Auch nur auf theoretischem Wege würde sich die allgemeine Form dieser Flächen feststellen lassen, die hyperbolische Cylinderflächen höherer Ordnung zu seyn scheinen. In der unmittelbaren Nähe der Zinken sind diese Flächen fast eben und zur Schwingungsrichtung senkrecht, in geringer Entfernung jedoch beginnt schon die Krümmung, die stark wächst, worauf sich auch schnell die Flächen ihrer Asymptotenebene nähern. In welcher Weise die Richtung der Asymptotenebenen von der Entfernung der Zinken abhängt, habe ich noch nicht constatiren können.

Für eine theoretische Behandlung würde man die in je einer Ebene liegenden vier Zinkenanten, auf den beiden Seiten der Stimmgabel, als Ausgangspunkte für vier interferirende Wellenzüge ansehen, gleichzeitig aber die Reflexion an den inneren Zinkenflächen und die Abnahme der Intensität mit der Entfernung vom Ausgangspunkt berücksichtigen müssen.

Uebrigens wird auch die Krümmung der Interferenzflächen sehr vergrößert, wenn man die tönende Gabel nahe über eine zur Schwingungsebene parallele Glastafel hält, wobei auch die Tonintensität sehr zunimmt.

Das Ergebniss der im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchung ist also, um es kurz zusammen zu fassen, folgendes:

1. Wenn ein prismatischer, gerader Stab von beliebigem Querschnitt irgendwie in stehende Schwingungen versetzt wird, so tritt eine stationäre Interferenz nur dann ein, wenn die Schwingungscurven geradlinig sind und ihre Richtung nicht ändern; die *ebene*, durch die Axe des Stabes gehende Interferenzfläche steht dann auf der jedesmaligen Schwingungsebene senkrecht. Aus der Lage der Interferenzebene lässt sich umgekehrt die Schwingungsebene bestimmen. Die Richtung derselben hängt ganz von der Beschaffenheit des Materials und der Art der Befestigung ab. Ausserdem findet, wie bei allen stehenden Schwingungen, auch eine Interferenz in den durch die Knotenpunkte gehenden und senkrecht zur Axe des Stabes (parallel zur Schwingungsrichtung) gelegenen Ebenen statt.

2. Die bei einer tönenden Stimmgabel auftretenden *zwei* Interferenzflächen sind, falls der Zwischenraum zwischen den Zinken nicht so groß ist, dass kein gegenseitiger Einfluss stattfinden kann, (rund um die Kanten herum) nach Außen gekrümmt (im wesentlichen hyperbolische Cylinderflächen höherer Ordnung). Die Ursache dieser Krümmung liegt theils in der, an den einander zugekehrten, innern Zinkenflächen stattfindenden *Reflexion*, theils in dem gegenseitigen *Durchkreuzen* der von beiden Zinken *gleichzeitig* ausgehenden *vier* Wellenzügen. Die Interferenzstellen sind dadurch bestimmt, dass die Resultante *aller* dort noch zur Wirksamkeit gelangenden Amplituden ein *Minimum* ist.

Berlin d. 23. Januar 1867.

II. *Ueber den Einfluss der Vaporhäsion bei Versuchen über Absorption der Wärme;*
von G. Magnus.

Bekanntlich ist von Hrn. Tyndall in London gleichzeitig mit mir bereits im Jahre 1861 eine Untersuchung über den Durchgang der Wärme durch die verschiedenen Gasarten veröffentlicht worden. Beide Untersuchungen, unabhängig von einander und nach verschiedenen Methoden ausgeführt, haben das Resultat geliefert, dass die Gase in Bezug auf ihre Fähigkeit die Wärme durchzulassen sich so verschieden verhalten, dass einige, in eine Röhre von 1 Meter Länge eingeschlossen, weniger als die Hälfte von der auf sie fallenden Wärme durchlassen, während die atmosphärische Luft den Durchgang unter gleichen Umständen kaum merklich beeinträchtigt. In dieser Beziehung stimmten die von uns gefundenen Resultate im Allgemeinen mit einander überein, in Bezug aber auf die mit Wasserdämpfen gesättigte Luft zeigten sie große Verschiedenheit. Hr. Tyndall hatte gefunden, dass diese die Wärme in außerordentlichem Maasse absorbire, so dass, wenn man, wie er sich ausdrückt ¹⁾, ein einzelnes Atom Sauerstoff oder Stickstoff mit einem einzelnen Atom Wasserdampf vergleicht, das letztere 16000 Mal mehr Wärme als eines von jenen absorbire. Später führt er an ²⁾, dass die feuchte Luft die in einer Röhre von 4 Fufs Länge enthalten ist, 4,2 bis 6 Proc. von der gesammten in diese Röhre gelangenden Wärme absorbire. Dagegen hatte ich gefunden, dass zwischen dem Absorptionsvermögen der mit Feuchtigkeit gesättigten und der ganz trocknen Luft von der Temperatur des Zimmers kein mit Sicherheit festzustellender Unterschied vorhanden sey.

Seitdem sind von Hrn. Tyndall verschiedene, für die Meteorologie wichtige Folgerungen aus der von ihm beob-

1) *Phil. Mag. T. XXV, p. 203.*

2) *Phil. Mag. T. XXVI, p. 36.*

achteten großen Absorption der Wasserdämpfe hergeleitet worden und hierin sind ihm auch andere Physiker gefolgt. Allein nicht wegen jener Folgerungen ist die Frage über die Absorption von Wichtigkeit, denn diese bleiben, wie ich bei anderer Gelegenheit schon hervorgehoben habe, bestehen, wenn sie statt auf durchsichtigen oder eigentlichen Wasserdampf auf den theilweis niedergeschlagenen, nebel förmigen, in welchen der durchsichtige bei der geringsten Temperaturdifferenz übergeht, bezogen werden. Vielmehr ist es an und für sich von Interesse zu wissen, ob die Absorption der Wärme durch feuchte Luft in der That so außerordentlich viel größer als durch trockne ist. Außerdem aber hat Hr. Tyndall ohne Zweifel mit der größten Gewissenhaftigkeit gearbeitet, was auch ich gethan zu haben mir bewußt bin, wenn trotzdem so große Verschiedenheiten in unsern Resultaten sich zeigen, so liegt die Vermuthung nahe, daß noch unbekannte oder bisher unberücksichtigt gebliebene Umstände bei unsern Versuchen mitgewirkt haben. Bisjetzt haben wir uns beide vergebens bemüht dergleichen aufzufinden. Wir mußten uns darauf beschränken durch neue, von einem veränderten Standpunkte ausgehende Versuche die gefundenen Resultate zu bekräftigen. So habe ich noch im Beginn des verflossenen Jahres 1866 eine Abhandlung über den Einfluß der Absorption der Wärme auf die Bildung des Thaus veröffentlicht¹⁾, welche eine Vergleichung des Ausstrahlungsvermögens der trocknen und der mit Wasserdämpfen gesättigten Luft enthält. Bei dieser hatte sich unzweifelhaft herausgestellt, daß so lange die in der Luft befindlichen Dämpfe vollkommen durchsichtig, also eigentliche Dämpfe sind, keine bemerkbare Verschiedenheit in dem Ausstrahlungsvermögen der trocknen und der mit Dämpfen gesättigten Luft vorhanden ist, daß solche sowohl in Bezug auf Absorption als auf Ausstrahlung erst eintritt, wenn die Dämpfe sich nebel förmig auszusondern beginnen. Hiernach hat auch Hr. Tyndall seine Behaup-

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 613.

tung noch einmal aufrecht erhalten¹⁾), nachdem ist aber ein dritter Physiker als Schiedsrichter in dieser Sache aufgetreten.

Hr. Prof. Wild in Bern hat nämlich umfangreiche Versuche nach der Methode des Hrn. Tyndall ausgeführt und die Angaben desselben vollkommen bestätigt gefunden. Wer die Abhandlung²⁾ des Hrn. Wild liest, wird sie mit dem Eindrücke fortlegen, daß, wie es von einem so bewährten Physiker nicht anders zu erwarten ist, die darin enthaltenen Angaben vollkommen zuverlässig sind. Ich gestehe wenigstens, daß es mir so ergangen ist, und daß ich nicht begriff wie jene Ergebnisse mit meinen eignen Beobachtungen, von denen ich mir bewußt war sie mit aller Sorgfalt und ohne vorgefaßte Meinung angestellt zu haben, zu vereinen seyen. Ich entschloß mich deshalb die Sache noch ein Mal aufzunehmen, und zunächst die Versuche des Hrn. Wild genau zu wiederholen. Es war dieß leicht möglich, da Hr. Wild die Dimensionen seines Apparates genau angegeben hat, was ich mit großem Dank anerkenne, da, wie sich später zeigen wird, sehr viel von diesen Dimensionen abhängt. Die Einrichtung dieses Apparates war folgende:

Auf beiden Seiten der mit ihren Conen versehenen Thermosäule war eine, außen und innen polirte Messingröhre 60^{cm} lang und 6^{cm} im Durchmesser, horizontal so angebracht, daß die Axen beider Röhren mit der der Thermosäule in ein und dieselbe gerade Linie fielen. In der Verlängerung dieser Linie und senkrecht gegen dieselbe war vor jeder Röhre ein geschwärzter Würfel aus Blech aufgestellt, in welchem Wasser durch eine Lampe im Kochen erhalten wurde. Diese Würfel, welche als Wärmequellen dienten, standen jeder 10^{cm} von dem Ende seiner Röhre entfernt, und ebenso weit lagen die andern Enden der Röhren von den Conen der Thermosäule ab. Zwischen

1) *Phil. Mag. T. XXXII, p. 118.*

2) *Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 57.*

Poggendorff's Annal. Bd. CXXX.

der einen dieser Röhren und ihrem Würfel war ein, mittelst einer Schraube beweglicher Schirm angebracht, durch den ein solcher Theil der Strahlen dieses Würfels aufgefangen wurde, daß die Bestrahlung und Erwärmung der Säule auf beiden Seiten stets gleich war, und das mit dieser verbundene Galvanometer sich in der Ruhelage befand. In Abständen von 15^{cm} von jedem Ende waren beide Messingröhren mit seitlichen Oeffnungen zur Zuleitung und Fortführung der Luft versehen. Die der Thermokette zunächst befindlichen von diesen seitlichen Oeffnungen waren durch Caoutchouc-Schläuche mit zwei Röhren verbunden, von denen die eine in Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthielt, während der Bimstein der andern mit Wasser getränkt war. Diese den Bimstein enthaltenden Röhren waren andererseits, durch ein gabelförmiges Rohr mit einer, mit einem Windfang versehenen Compressionspumpe aus Caoutchouc, wie sie für Löthrohrapparate benutzt wird, verbunden. Dadurch gelangte zu der einen der beiden Röhren trockne und zu der andern feuchte Luft. Um zu bewirken daß diese sich in den Röhren verbreite und nicht am näheren offenen Ende entweiche, waren die andern beiden seitlichen Oeffnungen mit einer Luftpumpe verbunden. Später zog es Hr. Wild vor die von der Säule entfernteren seitlichen Oeffnungen mit der Compressionspumpe und die ihr zunächst befindlichen mit der saugenden Luftpumpe zu verbinden.

Statt der Druckpumpe aus Caoutchouc habe ich einen etwas größeren doppelten Blasebalg benutzt, auch wurden statt mit Wasser befeuchteter Bimsteinstücke Glasstücke angewendet, im übrigen war der Apparat, den ich anwandte, dem beschriebenen ganz gleich. Die Luft wurde, wenn nichts anderes angegeben ist, bei meinen Versuchen durch die entferntere seitliche Oeffnung eingeblasen. Dabei erhielt ich auch dieselben Resultate wie Hr. Wild, Erwärmung der Säule beim Einblasen von trockner Luft, Erhaltung durch feuchte, nur waren die Ausschläge des Galvanometers noch etwas größer als er sie angiebt, wahrschein-

lich weil das Instrument, dessen ich mich bediente, empfindlicher war. Deshalb war es aber auch nicht erforderlich in die eine Röhre trockne und gleichzeitig in die andere feuchte Luft zu blasen und dann zu wechseln, sondern es genügte in dieselbe Röhre trockne und sodann feuchte Luft eintreten zu lassen. Auch fand ich bald, daß die saugende Pumpe überflüssig war, denn die Ausschläge blieben dieselben, sie mochte angewendet werden oder nicht. Es ist dies auch nicht auffallend, wenn man berücksichtigt wie gering die Menge der Luft ist, welche durch solche Pumpe fortgeschafft werden kann, und wie wenig sie deshalb auf die 6^{cm} weite, an beiden Enden offene Röhre, wirken kann.

Es gelang mir indess bald zu erkennen, daß der Widerspruch der jetzt erhaltenen Resultate gegen die früher von mir beobachteten auf einem bisher unbeachtet gebliebenen Umstand beruhe. Die Veranlassung dazu gab ein Versuch bei dem von folgender Betrachtung ausgegangen wurde.

Wenn in die erwähnten beiden Messingröhren keine Luft eingeblasen wird, und die Galvanometernadel befindet sich in der Ruhelage, so empfangen beide Seiten der Thermosäule gleich viel Wärme. Wenn alsdann in beide Messingröhren gleichzeitig trockne, oder in beide gleichzeitig feuchte Luft eingeblasen wird, so müßte das Galvanometer in der Ruhelage bleiben, vorausgesetzt daß beide Röhren sich gleichmäßig mit der eingeblasenen Luft füllen. Als indess der Versuch angestellt wurde, zeigte sich, daß das Galvanometer, wenn es beim Einblasen trockner Luft in beide Röhren in der Gleichgewichtslage war, beim Einblasen feuchter nicht darin verblieb, daß also die beiden Seiten der Säule alsdann nicht mehr gleich viel Wärme empfangen. Durch Vertauschen der Röhren, Abänderung der Zuleitungen zu denselben u. dergl. m. überzeugte ich mich, daß die Ursache dieser Verschiedenheit nicht auf einer verschiedenen Zuführung der Luft oder Verbreitung derselben in den Röhren, sondern auf einer verschiedenen

Beschaffenheit der Röhrenwände beruhte. War nämlich die eine Röhre im Innern leicht geschwärzt, so war die Verschiedenheit beim Einblasen der beiden Luftarten noch viel größer als zuvor.

Damit die Säule durch die geschwärzte Röhre ebenso viel Wärme als durch die polirte empfing, hatte die letztere durch den Schirm stark abgeblendet werden müssen. Wurde nun die Wirkung der eingeblasenen Luft in jeder dieser Röhren für sich untersucht, so zeigte sich, daß in der inwendig polirten die Erwärmung durch die trockne und die Erkaltung durch die feuchte Luft sehr stark, dagegen in der innen geschwärzten viel geringer war. Diefes war der Fall, wiewohl durch beide Röhren gleichviel Wärme zur Säule gelangte und in die inwendig geschwärzte viel mehr Wärme eintrat als in die theilweis durch den Schirm abgeblendete polirte. Nach diesem Versuch war es unzweifelhaft, daß die Wand der Röhre einen bedeutenden Einfluß auf diese Erscheinung hatte.

Dadurch, daß der Schirm die Wärme in das polirte Rohr nur durch ein Kreissegment gelangen liefs, konnte die größere Wirkung der feuchten Luft in dieser Röhre nicht veranlaßt seyn; um indess auch diesem Einwande zu begegnen, wurde der Schirm ganz beseitigt und durch Vergrößerung der Entfernung des als Wärmequelle dienenden Würfels die einfallende Wärmemenge verringert. Wie vorauszusehen war, blieb der Erfolg derselbe.

Die Gröfse der Wirkung von der hier und in dem Folgenden die Rede ist, ist stets bezogen auf die gesammte, in jedem einzelnen Falle zur Säule gelangenden Wärme und ist nicht zu verwechseln mit dem beobachteten Ausschlage des Galvanometers. Die Bestimmung dieser gesammten Wärme geschah indem die eine Seite der Säule mittelst eines Schirmes abgeblendet und der, durch die Bestrahlung der andern Seite erfolgte Ausschlag des Galvanometers beobachtet wurde. Zu größerer Sicherheit wurde sodann auch die andere Seite abgeblendet und das Mittel aus beiden Werthen genommen. Der Ausschlag des Gal-

vanometers war hierbei fast stets so groß, daß die Scale zur Beobachtung nicht ausreichte. Für diesen Fall wurde eine Nebenschließung angebracht. Der Widerstand derselben stand zu dem des Galvanometers in solchem Verhältniß, daß die Ausschläge, wenn die Nebenschließung eingeschaltet war, 16 Mal kleiner ausfielen, als ohne sie. In dem Folgenden führe ich die in dieser Weise nach Procenten berechneten Werthe indeß nicht an, weil sie zu wenig zuverlässig sind; denn bei Versuchen die auf Einblasen von Luft in eine Röhre beruhen, kann man bei Wiederholung niemals denselben Zahlenwerth erwarten. Es blieb daher nur übrig jeden Versuch mehrmals zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen zu wiederholen, um dadurch die erforderliche Sicherheit zu erhalten. Bei den eben erwähnten Versuchen aber betrug die Erkaltung in der polirten Röhre etwa 3,75 Proc. und in der innen geschwärzten nur etwa 1,4 Proc.

Denselben Erfolg, der mit den Messingröhren erhalten worden, lieferten Röhren aus verzinnem Eisenblech, die ich vielfach bei diesen Versuchen anwandte.

Noch will ich bemerken, daß die erwähnten Wirkungen nicht nur bei dunkler Wärme sich zeigten, sondern auch bei Anwendung von Wärmequellen von sehr hoher Temperatur. Denn wurde der Würfel, welcher vor der zur Beobachtung dienenden Röhre stand, durch eine Platinscheibe ersetzt, die durch einen Bunsen'schen Brenner auf einer der Weißglühhitze nahen Temperatur erhalten war, so fanden die Erscheinungen in ganz ähnlicher Weise statt.

Wie groß aber der Einfluß der Röhrenwand bei den erwähnten Erscheinungen ist, geht noch aus Folgendem hervor. Wurde nämlich eine Metallröhre inwendig sehr stark mit Lampenschwarz überzogen, so war die Wirkung der eingeblasenen Luft gerade der entgegen, die in den polirten Röhren stattfand. Es trat dann Zunahme der Erwärmung beim Einblasen von feuchter und Abnahme durch trockne Luft ein. Derselbe Erfolg zeigte sich, wenn die

Röhre statt mit Lampenschwarz mit baumwollenem Sammet ausgekleidet war. Die gesammte Menge von Wärme, welche durch eine solche Röhre gelangt, ist überhaupt nur gering, daher ist auch die Zunahme beim Einblasen von feuchter Luft nicht bedeutend, aber sie ist sehr bestimmt vorhanden. Ich wage nicht sie in Procenten anzugeben, weil sie noch mehr von Zufälligkeiten abhängig ist als die Erkaltung in den polirten Röhren, aber sie betrug wenigstens 1 Proc.

Eine Röhre von Pappe, die inwendig ganz glatt war, liefs weder Erwärmung noch Erkaltung beobachten. Wurde aber Kohlensäure in diese Röhre eingelassen, so trat eine Erkaltung ein, die über 7 Proc. von der ganzen zur Säule gelangenden Wärme betrug. Bei einer andern Pappröhre aber, die inwendig mit etwas grobem Papier ausgekleidet war, hatte das Einblasen von feuchter Luft, wie bei der Sammetröhre, eine Erwärmung der Säule zur Folge. Wurde dieselbe Pappröhre aber inwendig mit dünnem Staniol überzogen, so fand die Wirkung gerade im entgegengesetzten Sinne, nämlich ganz wie bei den Metallröhren statt.

Wenn es hiernach keinem Zweifel unterliegt, dafs die Wand der Röhre die Erwärmung oder Erkaltung beim Einblasen feuchter Luft bedingt, so fragt es sich wodurch sie diese Wirkung hervorbringt.

Es ist früher von mir beobachtet worden ¹⁾, dafs feste Körper, sowohl metallische als nicht metallische, Wasserdämpfe aus der sie umgebenden Luft anziehen und an ihrer Oberfläche verdichten. Zwar lassen sich diese verdichteten Dämpfe nicht durch das Auge wahrnehmen, allein die Erwärmung, welche eintritt, wenn eine feste Wand mit feuchter Luft von gleicher Temperatur in Berührung kommt, und die entsprechende Erkaltung durch trockne Luft, lassen keine andere Erklärung zu. Eine solche Verdichtung der Wasserdämpfe findet offenbar auch an der innern Wand der Röhre beim Einblasen feuchter Luft statt und es läfst

1) Pogg. Ann. Bd. CXXI, S. 174.

sich zeigen, daßs hierauf die von Hrn. Wild und früher von Hrn. Tyndall beobachteten Wirkungen beruhen.

Zunächst will ich anführen wie ich mich überzeugt habe daßs die Röhren sich in ihrer ganzen Länge beim Einblasen feuchter Luft mit Wasser bekleiden. Wurde nämlich eine lineare Thermosäule auf eine der angewandten Metallröhren aufsen so aufgesetzt, daßs die Berührungslinie parallel mit der Axe der Röhre war, so erwärmte sich dieselbe jedes Mal, sobald feuchte Luft eingeblasen wurde, und erkaltete, wenn dann trockne hineingelangte. Diese Erwärmung trat nicht nur ein wenn die lineare Thermosäule die Röhre aufsen an einer Stelle berührte, die der Oeffnung, durch welche die Luft in die Röhre einströmte, gegenüber lag, sondern auch wenn sie an irgend einer andern Stelle angebracht war, vorausgesetzt daßs sie die Röhre vollständig berührte.

Bedenkt man wie viel mehr Wärme vom Wasser als von einer polirten metallischen Oberfläche absorbirt wird, so leuchtet ein, daßs die innere Röhrrand von den auf sie fallenden Strahlen einen viel größeren Antheil absorbirt, wenn sie mit Wasser bekleidet, als wenn sie ganz trocken ist. Je mehr Wärme aber die Röhre absorbirt, um so weniger reflectirt sie und um so weniger gelangt zur Säule. Wahrscheinlich ist die Wirkung des Wassers in diesen Röhren noch dadurch gröfser, daßs dasselbe keine continuirliche Schicht bildet, sondern sich in einzelnen kleinen Massen ansetzt, welche die geringe Menge von Wärme, die nicht absorbirt worden, nach allen Richtungen zerstreuen.

Die Menge der Wärme, welche ausschließlic durch Reflexion von der inneren Wand einer der erwähnten polirten Messingröhren, die mit trockner Luft gefüllt war, zur Säule gelangte, war etwa 6 Mal so groß als die, welche direct, unter Fortlassung der Röhre, auf dieselbe fiel. Wenn aber $\frac{2}{3}$ von der Wärme, welche die Säule empfängt, reflectirt sind, so muß jede Verminderung der Reflexion eine

fast ebenso grofse Verminderung der Erwärmung zur Folge haben.

Die Kohlentheile, welche die geschwärzte Röhre bedecken, wirken in ähnlicher Weise absorbirend wie die condensirten Wassertheile, nur in erhöhtem Maafse; daher wird ihre Absorption durch das abgesetzte Wasser wenig oder gar nicht vermehrt. Aus diesem Grunde beobachtet man keine Erkaltung beim Einblasen von feuchter Luft in die stark geschwärzte oder in die mit Sammet ausgekleidete Röhre. Im Gegentheil wurde, wie oben erwähnt, eine Erwärmung beobachtet. Diese entsteht offenbar durch die Verdichtung der Dämpfe an der Wand der Röhre. Denn wenn gar keine Wärmequelle angewendet wurde und man blies feuchte Luft in eine dieser Röhren, so erwärmte sich die Säule ebenfalls. Bei polirten metallischen Röhren liefs sich von dieser Erwärmung nur in seltenen Fällen etwas wahrnehmen; ohne Zweifel weil die Wärme, sobald sie frei wurde, sich sogleich durch die ganze Masse des Metalls verbreitete. Bei dem schlecht leitenden Kienrufs konnte diefs nicht geschehen und bei dem Sammet noch weniger, deshalb war bei Anwendung der Sammetröhre die Erwärmung auch noch stärker als bei dem Kienrufs.

Von einer Bewegung der feuchten Luft bis zur Säule stammte diese Erwärmung nicht, denn sonst hätte sie bei allen diesen Röhren sich zeigen müssen, da sie sämmtlich genau von denselben Dimensionen waren. Uebrigens darf nicht unerwähnt bleiben, dafs die Erwärmung, welche die feuchte Luft in diesen Röhren bei fehlender Wärmequelle hervorbrachte, gröfser war als die Zunahme der Erwärmung, welche bei Anwendung der geheizten Würfel durch Einblasen erfolgte.

Obgleich, wie ich glaube, durch die erwähnten Versuche die Art, wie die Wasserdämpfe wirken, schon hinreichend festgestellt ist, schien es mir doch wünschenswerth diese Wirkung auch noch in anderer Weise darzuthun. Zu dem Ende liefs ich eine Röhre so vorrichten, dafs man sie bequem auf verschiedenen Temperaturen erhalten konnte.

Eine Blechröhre von den angegebenen Dimensionen wurde mit einer weiteren Blechröhre concentrisch umgeben. Der Zwischenraum zwischen beiden, der 18^{mm} betrug, konnte mit Wasser von verschiedenen Temperaturen gefüllt werden. Um die Abkühlung desselben möglichst zu verringern, war die äußere Röhre mit mehreren Lagen eines dicken, losen, wollenen Zeuges umgeben. Wenn die Temperatur dieser im Innern ganz blanken Doppelröhre genau dieselbe wie die der eingeblasenen Luft war, so verhielt sie sich ganz wie die oben erwähnte Messingröhre. War dagegen die Temperatur ihrer inneren Wandung nur wenige Grade niedriger als die der eingeblasenen feuchten Luft, so nahm die Temperatur der Säule in solchem Maasse ab, daß das Galvanometer ganz aus der Scale hinausging. Bis diese Abnahme der Temperatur ihren äußersten Werth erreichte, verging mehr Zeit als in dem Falle, wo die Temperatur der Röhre dieselbe wie die der eingeblasenen Luft war. Offenbar füllte sich in beiden Fällen die Röhre innerhalb derselben Zeit, allein die große Menge von Dämpfen, welche sich an der kälteren Röhre absetzte, machte eine größere Menge feuchter Luft nöthig, deren Eintreten längere Zeit erforderte. War das Maximum der Erkaltung eingetreten und man blies dann trockne Luft ein, so erfolgte die Wiederaufnahme des Wassers, und in Folge davon die Zunahme der Temperatur zwar etwas rascher als vorher die Abnahme, allein sie erforderte auch viel längere Zeit als wenn die Röhre dieselbe Temperatur wie die eingeblasene Luft hatte, weil wiederum eine große Menge trockner Luft erforderlich war um das gebildete Wasser aufzunehmen.

War die Temperatur der Doppelröhre höher als die der eingeblasenen Luft, so trat auch noch eine Wirkung in dem Sinne ein, wie ihn Hr. Wild angiebt, jedoch fiel dieselbe um so geringer aus je höher die Temperatur der Doppelröhre war. Selbst wenn diese 38° C. betrug, und es wurde abwechselnd trockne und feuchte Luft eingeblasen, die nur die Temperatur des Zimmers, 16 bis 17° C. hatte,

so fand noch eine Abkühlung beim Einströmen der feuchten und eine Erwärmung durch die trockne Luft statt. Da dieser Erfolg sehr unerwartet war, so überzeugte ich mich noch auf anderem Wege, daß in der That eine Verdichtung der Dämpfe an der Röhrwand stattfindet, selbst wenn die eingeblasene feuchte Luft noch weit von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist.

Zu dem Zwecke wurde eine Thermosäule in einen Raum gebracht, der constant die Temperatur von 38° C. hatte. Die eine Seite dieser Säule war durch eine gut schließende Kapsel verschlossen. Daher währte es ziemlich lange bis sie auf beiden Seiten die Temperatur des Raumes angenommen hatte, und das Galvanometer sich in der Ruhelage befand. Dann wurde Luft gegen die offene Seite der Säule geblasen, welche die gleiche Temperatur mit ihr hatte. Um sie auf diese zu bringen, war im Innern des erwähnten, auf 38° C. erwärmten Raumes eine enge Röhre aus Messing von 2^m Durchmesser angebracht, die hin und her gehoben 4 Meter lang war. Durch diese ging die eingeblasene Luft und erwärmte sich auf diesem langen Wege bis zu derselben Temperatur wie die Säule. War sie vor ihrem Eintritt in die enge Röhre auch nur bei 16° C. mit Wasserdämpfen gesättigt, so erwärmte die Säule sich und erkaltete dagegen wenn die Luft trocken war. Diese Wirkung trat ein sowohl wenn die Säule mit Kienrufs überzogen, als wenn sie vollkommen blank und metallisch war. Es fand folglich hier eine Verdichtung der Dämpfe aus Luft statt, deren Temperatur 22° C. höher als ihr Thaupunkt war, und zwar an einer Wand, welche dieselbe Temperatur wie diese Luft hatte.

Diese Erscheinung war sehr überraschend und ich beabsichtige mich ausführlicher mit diesem Anlegen der Dämpfe an die festen Wände, die ich als Vaporhäsion bezeichnen werde, zu beschäftigen.

Da die Erkaltung, welche beim Einblasen feuchter Luft in eine der erwähnten Messingröhren eintritt, auf einer veränderten Reflexion an der Wand der Röhre beruht, so

könnte man erwarten, daß wenn ausschließlich reflectirte Wärme zur Säule gelangt, diese Erkaltung in noch höherem Maasse eintreten müßte. Mittelst eines ebenen oder concaven Metallspiegels läßt sich leicht erreichen, daß nur reflectirte Wärme zur Säule gelangt. Allein wie mannigfach der Versuch auch abgeändert wurde, so war doch kein Unterschied in der Erwärmung der Säule zu beobachten, es mochte feuchte oder trockne Luft gegen den Spiegel geblasen werden. Der Grund weshalb die Reflexion von einem solchen Spiegel anders als die von der Röhrwand wirkt, liegt, wie ich glaube, zunächst darin daß die Verdichtung der Dämpfe an dem Spiegel, gegen den die Luft geblasen wird, niemals so vollständig erfolgen kann als in der mit feuchter Luft ganz erfüllten Röhre; besonders aber beruht diese Verschiedenheit darauf, daß an dem Spiegel nur eine einmalige, in der Röhre dagegen eine wiederholte Reflexion jedes Strahles stattfindet. Für diejenigen Strahlen, welche in einer durch die Axe der Röhre gehenden Ebene liegen, ist die Zahl der Reflexionen, welche sie erleiden, nur gering, für alle übrigen ist sie bedeutender, besonders wenn der Winkel, den die Reflexionsebene mit der durch die Axe und den reflectirenden Punkt gehenden Ebene macht, nur etwas groß ist, denn dann wird jeder in derselben liegende Strahl so oft reflectirt, daß er gleichsam eine Spirale bildet, die sich über die ganze Länge der inneren Röhrwand erstreckt. Da die Verminderung der Intensität, welche die Strahlen durch Reflexion an der mit Wasser bedeckten Fläche erleiden, bei wiederholten Reflexionen nach steigenden Potenzen mit der Anzahl derselben wächst, so leuchtet ein, daß das durch die Vaporhäsion ausgeschiedene Wasser in der Röhre ganz anders wirkt als das auf dem Spiegel. War übrigens die Temperatur dieses letzteren auch nur wenige Grade niedriger als die der Luft, welche gegen ihn geblasen wurde, so war auch bei Anwendung des Spiegels die Erkaltung durch feuchte Luft sehr bestimmt vorhanden. Allein dann konnte man auch fast jedes Mal einen Niederschlag von Wasser auf demselben wahrnehmen.

Von andern Dämpfen habe ich bis jetzt nur die des Alkohols untersuchen können; da die Dämpfe aus der Röhre in das Arbeitszimmer entweichen, so sind fast alle übrigen bei diesem Verfahren ausgeschlossen. Die des Alkohols aber bieten die Erscheinung der Wasserdämpfe in erhöhtem Maasse dar. Die Erkaltung welche, wenn die Würfel ihre Wärme gegen die Säule strahlten, beim Einblasen von Alkohol haltender Luft in eine der Messingröhren erfolgte, war so groß, daß sie auf gewöhnliche Weise nicht beobachtet werden konnte, sondern die Nebenschließung angewendet werden mußte. Auch in der geschwärzten wie in der Sammetröhre war die Wirkung viel stärker als beim Einblasen von Wasser haltender Luft, doch bedurfte es bei diesen der Nebenschließung für die Beobachtung nicht mehr. Ebenso trat in der Pappröhre, in der sich beim Einblasen der Wasserdämpfe keine oder eine kaum merkbare Wirkung, wie oben erwähnt, gezeigt hatte, durch die Alkoholdämpfe Erkaltung ein.

Auch in der Doppelröhre war die Wirkung der Alkoholdämpfe viel stärker als die der Wasserdämpfe. Wenn die Temperatur dieser Röhre $20^{\circ},25$ C. war und die mit Alkoholdämpfen gesättigte Luft hatte nur $13^{\circ},5$ C., so war die Erkaltung noch so stark, daß das Galvanometer aus der Scale herausging und die Nebenschließung für die Beobachtung benutzt werden mußte, und ebenso verhielt es sich als das Rohr 37° C. hatte, seine Temperatur also $23^{\circ},5$ über der war, bei welcher die Luft sich mit Alkoholdämpfen gesättigt hatte.

Diese starke Wirkung der Alkoholdämpfe liefs auf eine große Vaporhäsion derselben schließen, und diese zeigte sich auch als sie ohne Anwendung einer Wärmequelle in die Röhren eingeblasen wurden, denn sowohl in der Messingröhre als in der geschwärzten, sowie in der Sammetröhre trat Erwärmung ein, und in allen viel stärker als durch die Wasserdämpfe, besonders in der Messingröhre, in der die Wasserdämpfe gar keine Wirkung hervorgebracht hatten. Aber die Alkoholdämpfe absorbiren

auch ausserdem noch die Wärmestrahlen, wie aus folgendem Versuche hervorgeht.

Vier enge Messingröhren von 8^{mm} Durchmesser und 66^{cm} Länge lagen in Abständen von 12^{mm} horizontal nebeneinander. Jede derselben enthielt 40 feine Löcher in einer Reihe, 12^{mm} von einander entfernt. Das eine Ende dieser Röhren war geschlossen, am andern waren alle vier durch eine Querröhre verbunden, die mit dem Blasebalg in Verbindung stand. Da die feinen Löcher dieser Röhren alle nach oben gewendet waren, so erhielt man beim Einblasen eine Anzahl feiner, von unten nach oben gerichteter Luftströme. Dieses Röhrensystem wurde an die Stelle einer der Messingröhren zwischen der Säule und dem Würfel so angebracht, daß die Wärmestrahlen nur durch jene Luftströme zur Säule gelangen konnten.

War die eingeblasene Luft mit Alkoholdämpfen gesättigt, so erfolgte eine bedeutende Erkaltung. War die Luft dampffrei, so nahm die Säule ihre frühere Temperatur wieder an. Hier war kein reflectirender Körper vorhanden, die Erkaltung der Säule konnte daher nur dadurch entstehen, daß die Wärmestrahlen durch die Alkoholdämpfe absorbirt wurden.

Ganz anders verhielt es sich mit den Wasserdämpfen, denn wurde abwechselnd mit Wasserdämpfen gesättigte und ganz trockne Luft durch dies Röhrensystem geblasen, so war keine Aenderung in der Erwärmung der Säule zu beobachten. Dieser Versuch ist sehr oft wiederholt worden und stets mit demselben Erfolg.

Wurde statt der feuchten Luft Kohlensäure aus diesen Röhren geblasen, so trat jedesmal eine Erkaltung ein.

Hierdurch wird, wie ich glaube, meine frühere Behauptung, daß zwischen dem Absorptionvermögen der feuchten und dem der trocknen Luft kein mit Sicherheit festzustellender Unterschied vorhanden ist, vollkommen bestätigt.

Beruhete, wie die HH. Tyndall und Wild behaupten, die starke Erkaltung, welche sie beim Einblasen feuchter Luft in die von ihnen benutzten polirten Metallröhren er-

halten haben, auf einer entsprechenden Absorption der Wärme durch die Wasserdämpfe, so müßte sie bei allen Röhren, wie verschieden auch ihre innere Fläche beschaffen seyn mochte, in gleichem Maasse vorhanden seyn. Zwar ist der Weg, den die Strahlen in den inwendig polirten Röhren durchlaufen, wegen der mehrfachen Reflexion, größer als in den übrigen, allein dadurch könnte eine bedeutendere Steigerung der Absorption nicht entstehen, und relativ zu der gesammten aus der Röhre austretenden Wärme würde der absorbirte Antheil sehr nahe derselbe bleiben müssen. In keinem Falle könnte eine Zunahme statt einer Abnahme der Temperatur beim Einblasen feuchter Luft entstehen, wie sie bei der inwendig stark geschwärzten und der Sammröhre, ja sogar bei einer der Pappröhren sich gezeigt hat.

Der Vorgang in den Röhren ist, wie schon erwähnt, ziemlich zusammengesetzter Art. Denn zunächst wird durch die Verdichtung der Dämpfe, oder die Vaporhäsion, an der Röhrenwand Wärme frei, die zwar in den polirten Metallröhren, wegen ihres Leitungsvermögens nicht wahrzunehmen ist, wohl aber in den schlecht leitenden Sammröhren oder den stark geschwärzten Metallröhren; ferner verringern die abgesetzten Wassertheile die Reflexion der Wärme, aber außerdem gelangt auch Luft zur Säule und bringt dadurch, je nachdem sie trocken oder feucht ist, Erkaltung oder Erwärmung hervor.

Nur bei ganz bestimmten Dimensionen der Röhren, wie die, welche die HH. Wild und Tyndall benutzten, und die auch bei dieser Untersuchung angewendet wurden, gelangt keine Luft zur Säule. Aber auch bei diesen Dimensionen nur unter gewissen Bedingungen.

Hr. Wild giebt selbst bei der zweiten Reihe seiner Versuche an, daß er die Luft stets durch die von der Säule entferntere seitliche Oeffnung in die Röhre geleitet habe, weil dadurch der störende Einfluß von Luftströmungen gegen die Säule vermieden worden. Aber selbst wenn das Einleiten durch jene entferntere Oeffnung stattfindet,

gelangt die Luft doch noch zur Säule, sobald die Röhre an ihrem, der Säule zunächst befindlichen Ende, ein wenig verengt wird, sey es durch Einlegen eines Ringes oder durch ein an der Röhre befestigtes Diaphragma. Je kleiner die Oeffnung dieses letzteren ist, um so mehr Luft kömmt bis zur Säule.

Befindet sich das Diaphragma an dem von der Säule entfernteren Ende, so gelangt weniger Luft zu dieser als wenn es vor dem ihr zunächst befindlichen angebracht ist, und sind an beiden Enden Diaphragmen vorhanden, so gelangt nicht mehr Luft zur Säule als wenn nur eins an dem der Säule nächsten Ende angebracht ist.

Dies könnte auffallend erscheinen, allein man muß bedenken, daß durch das Vorhandenseyn von Diaphragmen an den Enden der Röhre die Verbreitung der Luft im Innern derselben nicht geändert wird, so lange die Oeffnungen noch groß genug sind, um die Luft in demselben Maße ausströmen zu lassen, wie sie zuströmt. Es gelangt daher nach jedem Ende der Röhre gleich viel Luft, mag ein Diaphragma an demselben vorhanden seyn oder nicht. Je enger die Oeffnung in diesem ist, um so größer ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Luft herausströmt, und um so weiter setzt sie ihren Weg fort.

Bei den Röhren von 60^m Durchmesser gelangte, wenn sie mit einem Diaphragma an dem der Säule zugewandten Ende versehen waren, selbst bei ganz schwachem Blasen oder wenn die Hähne der Zuleitung halb geschlossen waren, noch Luft zur Säule, sobald der Durchmesser des Diaphragmas nur ein wenig kleiner als der Conus der Säule war, dessen Oeffnung 56^m im Durchmesser hatte. Denn wurde feuchte Luft in die so vorgerichtete Röhre ohne Benutzung einer Wärmequelle eingeblasen, so erfolgte zwar nicht regelmäßig, aber fast jedes Mal eine Erwärmung.

Es wurde auch versucht die Bewegung der Luft in den Röhren sichtbar zu machen. Zu dem Zwecke ging die Luft erst durch ein Gefäß, das etwas concentrirte Chlorsäure enthielt, und sodann durch ein anderes mit

Ammoniak und wurde, so mit Nebel von Salmiak gemischt, in eine Glasröhre von ähnlichen Dimensionen wie die erwähnten Messingröhren und unter demselben Drucke wie in jene eingeblasen. Die Nebel strömten aus den engeren Oeffnungen der Diaphragmen viel weiter hervor als aus den weiteren, wodurch die soeben angeführte Wirkung derselben Bestätigung fand. Aber es zeigten die Versuche auch, daß die Bewegung der Luft in diesen weiten Röhren außerordentlich leicht gestört wird, und daß daher die ganze Methode sich zu messenden Bestimmungen durchaus nicht eignet.

Ich bedaure bei meinen früheren Versuchen keine Röhren angewendet zu haben, die einen größeren Durchmesser als der Conus der Säule hatten, denn dann würde ich vielleicht schon damals ähnliche Resultate wie die HH. Tyndall und Wild erhalten haben. Allein da weitere Röhren sich nicht so vollständig mit Luft füllen wie engere und da zur Beobachtung der Absorption es keiner besonders weiten Röhren bedarf, so sah ich mich nicht veranlaßt die Versuche auf solche Röhren auszudehnen.

Schließlich muß ich noch in einer andern Beziehung auf die Abhandlung des Hrn. Wild zurückkommen. Es sind von demselben auch Versuche nach einer Methode ausgeführt, die er mit meinem Namen bezeichnet hat. Trotz mannigfacher Abänderungen derselben ist es ihm nicht gelungen sichere Resultate damit zu erlangen. Er schließt mit der für mich schmeichelhaften Wendung, daß diese Methode in meinen Händen vielleicht brauchbarere Resultate liefern möchte. Ich hege die Ueberzeugung, daß, was in meinen Händen brauchbar, in denen des Hrn. Wild sich ebenfalls bewähren muß. Auch würde derselbe nach jener Methode genügende Resultate erhalten haben, wenn sein Apparat nicht in dem wesentlichsten Theile von dem von mir benutzten verschieden gewesen wäre. Will man, wie ich es gethan habe, zur Vermeidung von Steinsalz oder andern die Röhre begrenzenden Platten, das eine Ende derselben als Wärmequelle für die in derselben angebrachte

Thermoskule benutzen, so leuchtet zunächst ein, daß Luftströmungen nur zu vermeiden sind, wenn die Röhre vertical steht und an ihrem oberen Ende erwärmt wird. Allein wenn, selbst bei solcher Stellung der Röhre, diese aus Metall besteht, so erwärmt sich bald der dem erwärmten Ende zunächst befindliche Theil der Wand und sendet seine Strahlen auf die Säule. Zugleich erwärmt sich die mit dieser Wand in Berührung befindliche Luft und dadurch entstehen Strömungen, welche die Temperatur der Säule schwankend und eine Beobachtung unmöglich machen. Um solche Strömungen zu vermeiden, habe ich Röhren aus Glas angewendet, und den zu erwärmenden oberen Theil derselben so dünn als möglich aus Glas blasen lassen. Auch wurde die Anwendung von Metall für das Kochgefäß vermieden und für diesen Zweck nur ein dünnes Gefäß aus Glas so auf das zu erwärmende Ende der Röhre aufgeschmolzen, daß sein Boden den Verschluss derselben bildete. Außerdem betrug der Querschnitt dieses Bodens nur etwa $\frac{1}{4}$ von dem der Röhre, damit die Erwärmung sich auf eine möglichst kleine Fläche beschränkte.

Ich habe geglaubt, daß diese Einrichtung aus der Abbildung, die ich von dem Apparate gegeben habe, hinreichend ersichtlich sey. Dazu kommt noch, daß nach jedem Auspumpen und Einlassen von Luft so lange gewartet wurde, bis die Röhre und die Säule die Temperatur der Umgebung vollständig wieder angenommen hatten, wozu gewöhnlich mehr als $\frac{1}{4}$ Stunde erforderlich war, während dieser Zeit nahm dann auch das Glas in der Nähe des Kochgefäßes die Temperatur der Umgebung vollständig wieder an; wenn dann wieder kochendes Wasser in dasselbe eingegossen und durch eingeleitete Dämpfe im Kochen erhalten wurde, so konnte schon nach ganz kurzer Zeit, innerhalb welcher nur eine geringe Erwärmung des in der Nähe befindlichen Glases eingetreten war, die Beobachtung durch Oeffnen des im Innern der Röhre befindlichen Schirms ausgeführt werden. Ich bin überzeugt, daß Hr. Prof. Wild mit einem so eingerichteten Apparate ganz ähnliche Resultate

täte wie ich erhalten haben würde. Obgleich ich bekennē, daß dieser Apparat wegen seiner Zerbrechlichkeit und wegen des langen Wartens von einer Beobachtung zur andern weder leicht noch angenehm anzuwenden ist, und obgleich die Sicherheit, die er gewährt, vieles zu wünschen läßt, so hat er sich doch in sofern bewährt, als er mich das Verhalten der Wasserdämpfe hat richtig erkennen lassen. Hauptsächlich mögen dazu die im Innern desselben befindlichen Diaphragmen beigetragen haben, weil sie nur wenige reflectirte Strahlen zur Säule gelangen ließen.

Durch die bisher unbekannt gewesene Aenderung der Reflexion, welche die an der Wand der Röhre verdichteten für das Auge nicht wahrnehmbaren Wasserdämpfe hervorbringen, scheint mir die Ursache der Differenz zwischen Hrn. Tyndall und mir aufgefunden zu seyn. Denn es ist begreiflich, daß dieser und ebenso auch Hr. Wild die starke Erkaltung der Säule, welche sie beim Einblasen feuchter Luft beobachteten, von einer entsprechenden Absorption durch die Wasserdämpfe herleiteten. Allein ich bin überzeugt, daß, wenn Hr. Tyndall oder Hr. Wild jetzt die Versuche mit inwendig stark geschwärzten oder mit Sammet ausgekleideten Röhren wiederholen sollten, sie die Ansicht theilen werden, daß die Wasserdämpfe ein so großes Absorptionsvermögen nicht besitzen.

Dann wird auch Hr. Wild die Behauptung, daß die Meteorologie die große Absorption der Wärme durch den Wasserdampf ohne Zaudern als Erklärungsprincip verwerthen könne, nicht ferner aufrecht erhalten wollen.

III. Ueber die Diffusion von Flüssigkeiten; von E. Voit.

Die große Wichtigkeit, welche das Gesetz der Diffusion von Flüssigkeiten für die Erklärung der Osmose zu versprechen scheint, war die Veranlassung einer Reihe von Untersuchungen, sowohl in experimenteller wie theoretischer Richtung. Dennoch sind bis heute die Beobachtungen von Graham nicht nur als die ersten, sondern auch als die einzigen zu bezeichnen, welche in umfassender Weise die Diffusion von Flüssigkeiten behandeln. Die Thatsache, daß eine Salzlösung mit einem Lösungsmittel übergossen, sich der Schwere entgegen allmählich in demselben verbreitet, war schon vor Graham allgemein bekannt; der englische Gelehrte machte aber zuerst darauf aufmerksam, daß die Geschwindigkeit der Verbreitung für verschiedene Lösungen sehr ungleich ist, und erhielt aus seinen sehr umfangreichen Versuchen¹⁾ folgende bemerkenswerthe Resultate:

In gleichen Zeiten treten aus einem mit einer Salzlösung gefüllten Gefäß in das umgebende destillierte Wasser Salzmengen über, welche proportional sind dem Gewicht des anfänglich in der Lösung enthaltenen Salzes. Nur für weniger concentrirte Lösungen sey dieses Gesetz richtig.

Eine Erhöhung der Temperatur vermehrt die Menge der diffundirenden Substanz beträchtlich.

Verschiedene Körper zeigen ein sehr ungleiches Diffusionsvermögen. Ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Diffusionsvermögen und dem Atomgewicht oder dem specifischen Gewicht der gelösten Substanz läßt sich nicht nachweisen. Graham macht aber die Bemerkung, daß mehrere isomorphe Salze nahezu gleiche Diffusibilität besitzen und daß eine Beziehung zwischen dem Diffusionsvermögen und dem Siedepunkt bestehe.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, 56, 129, u. Bd. LXXX, 197.

Gemischte Salzlösungen, deren Salze sich nicht chemisch verbinden, diffundiren nicht völlig unabhängig von einander; die Ungleichheit in ihrem Diffusionsvermögen wird erhöht.

Doppelsalze können in Folge des ungleichen Diffusionsvermögens eine chemische Zersetzung durch Diffusion erfahren.

Die Methode, nach welcher Graham die Versuche anstellt, giebt, wie später nachgewiesen werden soll, kein richtiges Maafs für das Diffusionsvermögen der Substanzen; es können die von ihm gefundenen Verhältniszahlen nicht als genau angesehen werden, und noch weniger ist es möglich Schlüsse über den Diffusionsvorgang aus den Versuchen zu ziehen.

Es gebührt Fick ¹⁾ das Verdienst, durch eine theoretische Betrachtung einen Schritt weiter in dieser Erkenntniss gethan zu haben. Fick macht nämlich die sehr wahrscheinliche Annahme, dass in einem Zeitelement der Uebergang der Salzmenge aus einer Schicht in eine benachbarte, proportional sey dem Flächeninhalt und der Concentrationsdifferenz beider Schichten. Die Richtigkeit dieser Hypothese sucht er durch die Bestimmung der Concentration zu zeigen, welche nach Eintritt des Beharrungszustandes in den verschiedenen Höhen des Diffusionsgefässes herrscht. Da aber kein Erkennungs-Mittel angegeben werden kann, wann der stationäre Zustand eingetreten ist, und überdies die Versuche nicht zahlreich genug sind, so muss die gemachte Annahme noch als unbewiesen betrachtet werden. In welchem Maafse die für Kochsalz ermittelte Diffusionsconstante auf Genauigkeit Anspruch machen kann, ist wegen der sehr dürftigen Angabe der Versuche nicht zu entscheiden.

Kurz nach dem Erscheinen von Fick's Abhandlung beschäftigte sich Beilstein ²⁾ ebenfalls mit der Diffusion, bedient sich aber bei den Versuchen einer anderen Methode als seine Vorgänger, indem er die Ungewissheit

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 59.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 165.

zu umgehen sucht, welche darüber herrschen muß, wann der Beharrungszustand eingetreten ist. Während Fick diesen Zustand nur nach einer langen Zeit erreichen kann, will Beilstein denselben dadurch hervorrufen, daß er die Lösung im Diffusionsgefäß durch Strömung immer auf gleicher Concentration erhält. Seine Methode entspricht aber keineswegs dieser Forderung, da es nach derselben nicht möglich ist, in dem ganzen Diffusionsgefäß eine constante Mischung zu erzielen. Es können daher die aus seinen Beobachtungen berechneten Verhältniszahlen der Diffusionsconstanten nicht unbedeutend von der Wahrheit sich entfernen, und die Abweichungen von dem Gesetz, das Fick aufgestellt, sind vielleicht aus der Ungenauigkeit der Methode zu erklären. Beide Fragen sollen später discutirt werden.

Da bisjetzt noch kein ausreichendes Mittel gefunden wurde, um die Diffusionsconstante aus Beobachtungen, welche im Beharrungszustand angestellt sind, zu berechnen, so ist die Abhandlung von Simmler und Wild¹⁾ ein anerkennenswerther Fortschritt. Es wird in derselben darauf aufmerksam gemacht, daß es unter gewissen Bedingungen möglich ist, die Berechnung der Constanten auch für einen nicht stationären Zustand anzustellen. Die Verfasser führen einige Beispiele weiter aus, und geben gleichzeitig Methoden an, nach welchen solche Beobachtungen anzustellen sind. Die Formeln von Simmler und Wild erlauben, die Fehler der nach den verschiedenen Methoden gefundenen Diffusionsconstanten zu schätzen, und da eine solche Betrachtung nicht ohne Interesse ist, so mag es gestattet seyn, eine kleine Discussion der vorhandenen Beobachtungen folgen zu lassen.

Graham füllt kleine Flaschen, deren Form aus der in halber Größe ausgeführten Zeichnung (Fig. 1 Taf. V) ersichtlich ist, bis an den Rand des Halses mit der Lösung des zu prüfenden Körpers. Den Hals selbst füllt er mit reinem Wasser, nachdem das Gefäß in einen Wasserbe-

1) Pogg. Ann. Bd. C, S. 217.

hälter eingesenkt ist, und bestimmt nach einiger Zeit die Menge des gelösten Körpers, welche in den äußeren Behälter übergetreten ist. An eine genaue Berechnung der Versuche ist nicht zu denken, da die Aenderungen im Querschnitt des Gefäßes von Graham nicht angegeben sind; auch würden die Formeln, wie schon Wild erwähnt, allzu complicirt ausfallen. Dennoch ist es möglich anzugeben, in welcher Richtung die Resultate Graham's fehlerhaft sind, wenn man das Diffusionsgefäß durch ein anderes mit constantem Querschnitt ersetzt denkt. Wenn dieser dem Querschnitt α (Fig. 1 Taf. V) der Halsöffnung gleich angenommen wird, so ist die ganze in dem hohlen Cylinder A (Fig. 1) enthaltene Salzmenge vernachlässigt, ein Fehler, der durch entsprechende Vertiefung des Gefäßes geringer gemacht werden kann.

Bezeichnet man mit u_0 die anfängliche Concentration der der Diffusion unterworfenen Salzlösung, d. h. die Quantität Salz, welche in der Volumseinheit Lösung enthalten ist, mit π den Querschnitt, mit h die ganze Höhe des Diffusionsgefäßes, mit h_1 die von oben nach unten gerechnete Höhe der Wasserschicht, welche in dem Gefäß über die Salzlösung gefüllt ist, sodann mit k die Diffusionsconstante d. h. die Salzmenge, welche beim Beharrungszustand in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts fließen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäßes gleich der Längeneinheit wäre, und an seinen Enden der Concentrationsunterschied 1 stattfände; endlich mit T die Dauer des Versuches. Unter Beibehaltung dieser von Simmler und Wild eingeführten Bezeichnungen, erhält man die ganze in der Zeit T aus dem Diffusionsgefäß austretende Salzmenge durch die Formel¹⁾

$$Q = \frac{8u_0 q h}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{\cos \frac{2p+1}{2h} \pi h_1}{(2p+1)^2} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h} \pi\right)^2 k T} \right\}$$

Nach dieser Gleichung ist die aus dem Diffusionsgefäß

1) A. a. O. S. 226.

tretende Salzmenge proportional der anfänglichen Concentration μ_0 ; auch Graham nimmt dieses Gesetz für Lösungen von geringer Concentration durch seine Versuche¹⁾ als bewiesen an. Da die oben aufgestellte Definition der Concentration nicht vollständig mit der von Graham übereinstimmt, so ist, wenn man erstere einführt:

Für das Verhältniß der anfänglichen Concentrationen von Kochsalzlösung	Das Verhältniß der Diffusionsproducte. (Im Mittel aus drei Beobachtungen)
1,00	1,00
1,99	1,99
2,98	2,92
3,97	3,93

Für Lösungen von stärkerer Concentration findet Graham das Gesetz nicht bestätigt; diese Abweichung erhält eine genügende Erklärung aus der bei der Herleitung obiger Formel gemachten Vernachlässigung, ohne daß die von Fick aufgestellte Hypothese als unrichtig verworfen werden muß.

Die Größen Q sind nicht genau den Werthen von k und T proportional; es läßt sich deshalb erwarten, daß bei den Versuchen von Graham die Diffusionsproducte nicht der Versuchsdauer und der Diffusionsconstante direct proportional sind. Durch numerische Rechnung nach obiger Formel erhält man das Resultat, daß die Diffusionsproducte nur wenig rascher wachsen, als die Größen T und k zunehmen. Schon Graham sagt, die Diffusionsproducte seyen nicht genau proportional der Versuchsdauer, nur für geringe Werthe von T könne dies angenommen werden. Wichtiger ist es aber, daß die Verhältniszahlen der von Graham gefundenen Diffusionsproducte keineswegs die richtigen Verhältnisse der Diffusionsconstanten sind, so daß diese Zahlenwerthe außerordentlich an ihrer Wichtigkeit einbüßen.

Von einer numerischen Berechnung der Diffusionsconstante aus den Graham'schen Versuchen muß man voll-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 64 und 66,

ständig absehen, da hierfür die gemachten Annahmen zu wenig mit den Versuchen übereinstimmen würden.

Fick hat nur mit Kochsalzlösungen Beobachtungen angestellt und aus denselben für verschiedene Temperaturen die Diffusionsconstante berechnet. Die Einheiten, welche er dieser Rechnung zu Grunde legt, sind andere als die in der vorliegenden Abhandlung gebrauchten. Führt man letztere ein, nimmt man also als Längeneinheit 1 Centim., als Volumseinheit 1 Cubikcentim., als Gewichtseinheit 1 Gr. und als Zeiteinheit 1 Tag, so erhält man durch Interpolation folgende Werthe der Diffusionsconstante:

Für Grade C.	Diffusionsconstante
16	0,888
17	0,934
18	0,978
19	1,000
20	1,017
21	1,033

Die Genauigkeit dieser Zahlenwerthe kann, wie schon früher erwähnt, nicht angegeben werden.

Behält man die oben gebrauchten Bezeichnungen bei, so ist die von Beilstein zur Berechnung seiner Versuche aufgestellte Differentialgleichung:

$$\partial S = kqu_1 \partial t,$$

d. h. er nimmt, wie Fick, an, daß in einem Zeitelement die aus dem Diffusionsgefäße tretende Salzmenge dem Querschnitt des Gefäßes, sowie der Concentrationsdifferenz in und außer demselben proportional sey; und es unterscheidet sich diese Gleichung von der Fick'schen nur dadurch, daß u_1 in dem ganzen Diffusionsgefäße constant und nur von S abhängig ist. Wenn das Volumen des Diffusionsgefäßes mit V , und die Concentration der anfänglich darin enthaltenen Lösung mit u_0 bezeichnet wird, so ist die im Anfang vorhandene Salzmenge Vu_0 . Nach der Zeit t sind S Gewichtstheile Salz nach Außen getreten, und die Concentration der zurückgebliebenen Lösung ist dadurch u_1

geworden; mithin findet man für das Gewicht des zurückgebliebenen Salzes

$$Vu_1 = Vu_0 - S \text{ und } u_1 = \frac{Vu_0 - S}{V}.$$

Setzt man diesen Werth von u_1 in obige Differentialgleichung ein, integrirt und löst die Gleichung nach k auf, so ist

$$k = \frac{V}{t_9} \{ \log V u_0 - \log (V u_0 - S) \}$$

Richtiger ist es, wenn man für V nicht das ganze Volumen des Diffusionsgefäßes, sondern nur das Volumen des längeren Schenkels A (Fig. 2 Taf. V) einsetzt, da die Salzlösung in der unteren Krümmung B , wenigstens anfänglich, sich nicht mit der in A mischt; es ergeben dann die Beilstein'schen Versuche folgende Werthe der Diffusionsconstanten:

		Nach 1 Tage	Nach 2 Tagen	Mittel- werth	Verhält- nisszahlen der Diffu- sionscon- stanten
Chlorkalium	(4 Proc. Lösung)	2,127	2,021	2,074	1,000
Salpeter	(2 " ")	1,882	1,930		
"	(4 " ")	1,986	1,950	1,891	0,913
"	(10 " ")	1,803	1,796		
Chlornatrium	(4 " ")	1,832	1,648	1,740	0,839
Kohlens. Kali	(4 " ")	1,622	1,453	1,537	0,741
Doppelt chrom. Kali	(2 " ")	1,495	1,487	1,529	0,733
"	(4 " ")	1,569	1,527		
Schwefels. Kali	(4 " ")	1,484	1,432	1,458	0,703
Kohlens. Natron	(4 " ")	1,2109	1,0182	1,1145	0,537
Schwefels. Natron	(4 " ")	1,146	1,047	1,094	0,527
"	(8 " ")	1,136	1,047		
Schwefels. Magnesia	(4 " ")	0,837	0,729	0,783	0,377
Schwefels. Kupferoxyd	(4 " ")	0,762	0,646	0,704	0,339

Die in der letzten Columne der Tabelle angegebenen Verhältnisszahlen sind nicht identisch mit den Beilstein'schen, weil statt der Dichtigkeit die Concentration in die Rechnung eingeführt ist. Eine grössere Uebereinstimmung der nach den Beobachtungen Fick's und Beilstein's berechneten Diffusionsconstanten für Kochsalz läßt sich

kaum erwarten, da in beiden Fällen die Dimensionen der Diffusionsgefäße nicht genau angegeben sind. Im letzteren Fall ist sogar die Rechnung nur auf die von Beilstein gegebene Zeichnung des Gefäßes und die Bemerkung, daß es 5,5 Gr. Wasser fasse, basirt.

Beilstein behauptet, es wachse der Uebergang einer Salzmenge aus einer Schicht in eine benachbarte rascher, als die Concentrationsdifferenz, da bei einer Versuchsdauer von 2 Tagen sich die Diffusionsconstante immer geringer berechnet als bei einem eintägigen Versuche. Diese Behauptung ist jedoch durch seine eigenen Beobachtungen mit concentrirteren Lösungen nicht zu beweisen, so daß vielleicht der einzige Grund der Abweichungen durch die Form des Diffusionsgefäßes bedingt ist. Anfänglich mischt sich nämlich die in *B* befindliche Lösung gar nicht mit der von *A*: nach und nach tritt aber eine größere Concentrationsdifferenz zwischen beiden ein, so daß jetzt durch Diffusion Salz von *B* nach *A* übertritt. Es wirkt die Diffusion dann in demselben Sinn, als wenn das Diffusionsgefäß ein größeres Volumen hätte, und der berechnete Werth der Diffusionsconstante fällt zu klein aus.

Jedenfalls ist aus dieser Betrachtung ersichtlich, daß die Versuche Beilstein's keineswegs seine Behauptung genügend stützen.

Als meine Untersuchungen über die Diffusion von Rohr- und Traubenzucker vollendet waren, kam mir zufällig eine hierauf bezügliche Abhandlung von Hoppe-Seyler¹⁾ zu Gesicht, welche ich um so weniger übergehen darf, als die Art der Beobachtung im Allgemeinen mit meiner eigenen übereinstimmt. Bei einem vorübergehenden Aufenthalt in Tübingen hatte ich, bevor die erwähnte Abhandlung Hoppe's erschienen war, Hrn. Prof. Reusch meine Methode aufs Genaueste beschrieben, und erfuhr zwar von demselben, daß Hr. Hoppe ebenfalls Untersuchungen über Diffusion anstelle, ohne jedoch zu erfahren, daß die Methode Hrn. Hoppe's mit der meinigen übereinstimme. An einen

1) Hoppe-Seyler, Medic. chem. Untersuchungen, Berlin 1866.

Prioritätsstreit kann ich hier schon deswegen nicht denken, da nach den Beobachtungen Wild's der Gedanke einer saccharimetriscben Prüfung sehr nahe lag. Leider sind die Beobachtungen Hoppe's der Art ausgeführt, daß eine Berechnung nach der Fick'schen Hypothese nicht möglich ist; auch sind nur die Versuche II an der Rohrzuckerlösung ausreichend, um ein Bild des Diffusionsvorganges zu geben. Bei der Betrachtung der durch meine eigenen Beobachtungen erhaltenen Resultate komme ich auch noch auf die Hoppe'schen Versuche zurück.

Die sehr wichtige Frage, ob die von Fick gemachte Annahme, daß der Uebergang des Salzes von einer Schicht in eine benachbarte proportional sey der Concentrationsdifferenz beider, war also durch keine ausreichenden Experimente beantwortet, und nur Fick hatte den Versuch gemacht, den numerischen Werth der Diffusionsconstante für Kochsalz zu berechnen. Es war also gewiß an der Zeit, durch eine umfangreiche Untersuchung einen endgültigen Entscheid zu treffen.

Unter den von Wild vorgeschlagenen Methoden zeichnet sich die optische Bestimmung der Concentrationen dadurch aus, daß man mit Leichtigkeit eine große Anzahl von Beobachtungen ausführen kann. Einige Versuche, welche ich anstellte und welche darauf zielten aus den Brechungscoefficienten den Gehalt der Lösung ausfindig zu machen, führte ich mit einem von Steinheil ausgeführten Instrumente aus, das ich aber nur kurz erwähnen will, da ich später einen ähnlichen aber bequemeren Apparat ausdachte. Die Versuche selbst werde ich erst anführen, wenn ich die nach der letzteren Methode gefundenen Resultate erhalten habe.

Auf den Tisch eines Steinheil'schen Spectrometers stellte ich ein Hohlprisma, dessen für die Beobachtung benutzbare Höhe 11 Centim. beträgt; in diesem wurde sorgfältig Salzlösung unter destillirtes Wasser geschichtet. Um zu jeder Zeit in einer beliebigen Höhe des Prismas die Brechungscoefficienten zu bestimmen, bediente ich mich

einer Spiegelvorrichtung, die in Fig. 3 Taf. V schematisch gezeichnet ist. *S* ist das Spaltfernrohr eines Spectrometers, *a* und *b* zwei gegen den Horizont unter 45° geneigte Spiegel, von denen *b* parallel dieser Lage auf und nieder zu verschieben ist.

Die beiden ebenfalls unter 45° geneigten Spiegel *c* und *d* drehen sich gleichzeitig mit dem Beobachtungsfernrohr um die Axe des Spectrometers; der Spiegel *c* ist wie *b* vertical verschiebbar. Stellt man *b* und *c* in gleiche Höhe, so wird immer ein durch das Spaltfernrohr einfallender Lichtstrahl in das Beobachtungsfernrohr gelangen, wenn die Axe des letzteren in einer Verticalebene mit dem aus dem Prisma austretenden Strahl liegt; also können in jeder Höhe des Prismas die Brechungscoëfficienten ermittelt werden. Natürlich muß durch Vorversuche für jeden Körper der Zusammenhang zwischen der Concentration der Lösung und den Brechungscoëfficienten gefunden seyn, ehe eine Berechnung der Diffusionsconstante möglich ist. Sollen mit einem solchen Instrumente genaue Versuche angestellt werden, so sind dieselben äußerst langwierig, weshalb ich gleichzeitig nach einer zweiten Methode Beobachtungen ausführte; nur die Resultate dieser letzteren werde ich in der vorliegenden Abhandlung geben.

Die einfache Bemerkung, daß für einige Substanzen die Bestimmung des Procentgehaltes ihrer Lösungen durch ein Saccharimeter erhalten werden kann, ist genügend, um zu erkennen, daß der Diffusionsvorgang durch kein anderes Instrument so leicht und mit großer Genauigkeit verfolgt werden kann. Ich habe bisjetzt die Untersuchungen für Rohr- und Traubenzucker vollendet, und beabsichtige dieselben noch weiter fortzusetzen.

Die Ausführung der Beobachtungen soll nun etwas ausführlich beschrieben werden.

Die Diffusionsgefäße sind parallelepipedische aus planparallelen Glasplatten zusammengesetzte Kästchen, und bei den einzelnen Versuchen von verschiedenen Dimensionen. Bis zu einer Marke in der Höhe von 5 Centim. wurde de-

stillirtes Wasser in die Kästchen eingegossen, und über dieses schichtete man eine geringe Menge gut gereinigten Knochenöls, um die Luft möglichst vollkommen von der Lösung abzuschließen. Mit Hülfe eines Aussüßröhrchens wurde sodann durch einen Trichter, dessen Hals von ungefähr 1^m Durchmesser bis an den Boden des Gefäßes ging, die Rohr- oder Traubenzuckerlösung eingefüllt, bis diese wieder gerade an die erwähnte Marke reichte. Eine Vermischung der beiden Flüssigkeiten ist nicht zu fürchten, wenn man darauf achtet, daß der Trichter immer gefüllt bleibt, also nie eine Luftblase in die Flüssigkeit eingetrieben wird. Die vollkommen spiegelnde Trennungsfläche zwischen der oben befindlichen Wasserschicht und der darunter liegenden schwereren Zuckerlösung ist ein treffliches Erkennungsmittel, ob das Einfüllen gelungen ist.

Die Diffusionsgefäße stellte ich in einem Keller auf kleine Tischchen, welche mit starken Bankeisen an die Seitenmauern befestigt, und mit einer Wasserwaage möglichst horizontal gestellt waren. Durch die Aufstellung im Keller sind die Temperaturschwankungen, sowie die Erschütterungen beinahe vollständig beseitigt. Die Horizontalstellung ist nothwendig, um eine ganz regelmäßige Schichtung der Flüssigkeit zu erzielen.

Die Beobachtungen geschahen mit einem Duboscque-Soleil'schen Saccharimeter, das ich an den (siehe Fig. 5 Taf. V) Schlitten eines Staudinger'schen Kathetometers anschraubte. Um die optische Axe des Saccharimeters horizontal, und mit der Längsrichtung des Diffusionskastens parallel zu stellen, waren an den Endflächen des Kastens in gleicher Höhe zwei Marken angebracht, welche man, durch das Ocular des Saccharimeters blickend, in der Mitte des Gesichtsfeldes zum Decken brachte; die hierbei nothwendigen Correctionen konnten an den Fußschrauben des Kathetometers gemacht werden.

Da bei den Berechnungen die Höhen von der Oberfläche an gezählt werden, so mußte vor Allem ihre Lage durch Ablesungen an der Kathetometerscale erhalten wer-

den, was durch vier einzelne Beobachtungen ziemlich genau geschah. Der Mittelwerth aus den vier Stellungen $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ (Fig. 4 Taf. V), also den Höhen, in welchen der obere Rand der Flüssigkeitsoberfläche mit dem unteren und dann mit dem oberen Rand des kreisförmigen Gesichtsfeldes zusammenfällt, und die entsprechenden Höhen des unteren Randes, giebt sehr nahe die Höhe, bei welcher die optische Axe des Saccharimeters mit der Oberfläche der Flüssigkeit in einer Ebene liegt. Der Schlitten, an welchem das Saccharimeter befestigt ist, wurde nun, immer von oben nach unten gehend, um je 0,5 oder je 1 Centim. gesenkt, und in jeder dieser Höhen Bestimmungen der Concentrationen ausgeführt. Nicht immer war es jedoch möglich, in jeder Höhe eine Beobachtung anzustellen; wenn nämlich eine sehr concentrirte Lösung eingefüllt wurde, so trat in der Nähe der Trennungsfläche eine so starke Mischung ein, daß bei der unregelmäßigen Brechung in dieser Schicht nur ein sehr undeutliches Bild sich zeigte, eine genaue Beobachtung also nicht gestattete. Häufig war der Unterschied der Concentration für die übereinanderliegenden Schichten so bedeutend, daß in jeder Hälfte des Gesichtsfeldes die Färbung merklich verschieden war, z. B. (wie in Fig. 6 Taf. V) links oben und rechts unten stärker roth, als rechts oben und links unten; natürlich mußte man in diesem Falle möglichst in der Mitte gleiche Färbung zu erreichen suchen. Wenn die Unterschiede nicht zu bedeutend waren, so wurde hierdurch die Genauigkeit der Beobachtungen eher vergrößert als geringer gemacht.

In jeder der Höhe wurden drei Beobachtungen angestellt, und vor jeder Beobachtungsreihe der Nullpunkt für die Saccharimeterscale bestimmt. Zur Beleuchtung bediente ich mich eines Argand'schen Gasbrenners, der die Temperatur des Kellerraumes nicht wesentlich beeinflusste, wovon ich mich durch ein in der Nähe des Diffusionsgefäßes aufgehängtes und sehr empfindliches Thermometer überzeugen konnte.

Um die Art meiner Beobachtungen deutlich zu zeigen,

entnehme ich meinem Beobachtungs-Journal irgend einen Tag in ganzer Vollständigkeit.

28. Juni.

Anfang der Beobachtung 10^h 10^m Morgens

Ende " " " 10 40 "

Temperatur zwischen 14,2 und 14,5° C.

Höhe der Oberfläche am Kathetometer abgelesen:

für die Stellung α (Fig. 4 Taf. V) 56,152 Cent.

" " " β " " 55,919 "

" " " γ " " 55,693 "

" " " δ " " 55,464 "

Der Mittelwerth ist 55,807 Cent.

Der Nullpunkt der Saccharimeter-Angaben:

18,6, 18,2, 18,4, 18,2, 18,6, 18,3

im Mittel also 18,38.

In den Höhen	Die Saccharimeter-Angaben		
55,0 Cent.	2,1	1,8	1,9
54,5	2,2	2,4	2,5
54,0	3,4	3,2	3,5
53,5	4,8	5,1	4,7
53,0	5,9	6,3	6,0
52,5	7,9	8,0	7,5
52,0	10,1	10,2	10,3
51,5	12,9	13,1	13,0
51,0	14,7	15,2	15,2
50,5	18,0	17,8	17,8
50,0	20,3	20,3	20,6
49,5	24,0	23,8	23,4
49,0	26,3	26,7	26,6
48,5	29,5	29,5	29,2
48,0	32,0	32,1	32,3
47,5	34,3	34,4	34,7
47,0	36,1	36,2	36,4
46,5	37,4	37,7	37,4.

Aus diesen Zahlen ist folgende Beobachtungsreihe berechnet:

Beobachtungszeit: 18. Juni 10^h 25^m Morgens.

Temperatur: 14,35 C.

Tiefe unter d. Oberfläche	Ableseung am Saccharim.	Tiefe unter d. Oberfläche	Ableseung am Saccharim.
0,807 Cent.	20,32	2,807 Cent.	24,43
1,307	20,75	3,307	26,18
1,807	21,75	3,807	28,58
2,307	23,25	4,307	31,38
4,807	33,42	7,307	47,78
5,307	36,25	7,807	50,52
5,807	38,78	8,307	52,85
6,307	42,41	8,807	54,62
6,807	44,92	9,307	55,88.

In dieser Form will ich alle Beobachtungsergebnisse, welche ich für Rohr- und Traubenzucker erhalten habe, anführen und gleichzeitig auch die den Angaben entsprechende Concentration der Lösung, wozu die Dimensionen des Diffusionsgefäßes bestimmt werden müssen.

(Schluß im nächsten Heft.)

III. Beiträge zur Kenntniss des Wolframs und seiner Verbindungen; von E. Zettnow.

(Schluß von S. 49.)

VI. Wolframsaure Salze.

1) KO, WO³.

Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man am besten je 1 Atom von reinem kohlensaurem Kali und von Wolframsäure zusammen. Das Salz schmilzt erst in heller Rothgluth und zerspringt beim Erkalten zu einem äußerst feinen, blendend weißen Mehl, wie es ähnlich das doppelt-chromsaure Kali macht; es ist sehr hygroskopisch und ballt

sich beim Stehen an der Luft leicht zu nassen Klumpen zusammen.

2) $3\text{KO}, 7\text{WO}^3 + 6\text{aq.}$

Ich stellte dies Salz dar durch Eintragen von Wolframsäurehydrat in eine kochende verdünnte Lösung von einfach wolframsaurem Kali, bis ein krystallinisches Salz sich auszuscheiden begann. Nach kochendheißem Filtriren der Flüssigkeit setzte sich innerhalb zwei bis drei Wochen in dem auf dem Stubenofen stehenden Glase das Salz in kleinen, glasglänzenden Krystallen ab, die aus rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche bestehen und meist durch das Herrschen der Endfläche und Verkürzung des Prismas tafelförmig sind. Lotz¹⁾ führt das Salz mit 7 Atomen Wasser an, Scheibler²⁾ mit sechs; auch ich fand nur sechs Atome Wasser; denn

2,8365 Gr. des Salzes verloren beim Glühen 0,150 Gr.

2,105 " " " " " " " 0,1178 Gr.

	Berechnet	Gefunden
$3\text{KO}, 7\text{WO}^3$	$= 953,3 = 94,64$	— —
$6\text{aq} =$	$54 = 5,36$	5,64 5,60
$3\text{KO}, 7\text{WO}^3 + 6\text{aq} =$	$1007,3 = 100,0$	5,62 im Mittel

3) $3\text{KO}, 7\text{WO}^3 + 8\text{aq.}$

Dieses Salz, welches zwei Atome Wasser mehr enthält, als das vorbergehende, erhielt ich beim Vermischen einer Lösung des Natronsalzes $3\text{NaO}, 7\text{WO}^3 + 16\text{aq}$ mit einer Lösung von salpetersaurem Kali. Als äquivalente Mengen beider Salze mit einander gemischt wurden, blieb die Flüssigkeit klar und setzte auch beim Concentriren auf die Hälfte keine Krystalle ab. Als jedoch neue Salpeterlösung in ziemlicher Menge hinzugefügt wurde, krystallisirte nach und nach ein obiger Formel entsprechendes Salz heraus. Es erwies sich als völlig natronfrei, denn eine heiß bereitete Lösung desselben mit meta-antimonsaurem Kali in

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 91, S. 58.

2) Journal f. pract. Chemie Bd. 83, S. 292.

concentrirter Lösung versetzt, lieferte bei der mikroskopischen Untersuchung keinen einzigen, so charakteristischen Krystall von meta-antimonsaurem Natron.

3,9485 Gr. des Salzes verloren beim Glühen 0,274 Gr.

2,786 " " " " " " " " 0,195 Gr.

	Berechnet	Gefunden
$3\text{KO}, 7\text{WO}^3$	$= 953,3 = 92,978$	— —
8aq	$= 72 = 7,022$	6,94 7,00
$3\text{KO}, 7\text{WO}_3 + 8\text{aq}$	$= 1025,3 = 100,0$	6,97 im Mittel

4) $\text{NaO}, \text{WO}^3 + 2\text{aq}$.

Die Darstellung des Salzes ist bei der Verarbeitung des Wolframerzes angegeben. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist es meist völlig rein. Bei gewöhnlicher Temperatur angeschossen, hält es, wahrscheinlich mechanisch eingeschlossen, etwas mehr Wasser, als die berechnete Menge, und zwar 0,2 bis 0,4 Proc., wie die weiter unten angeführten Analysen beweisen. Aus heißer Lösung krystallisirt, entspricht dagegen sein Wassergehalt genau der Formel, die 10,909 Proc. Wasser verlangt.

Ein dreimal umkrystallisirtes Salz lieferte folgende Resultate:

2,8235 Gr. verl. b. Glühen 0,3165 Gr. = 11,209 Proc. Wasser

2,7985 " " " " 0,3135 " = 11,202 " "

3,892 " " " " 0,433 " = 11,125 " "

3,716 " " " " 0,415 " = 11,168 " "

Ein dreimal umkrystallisirtes Salz von anderer Darstellung:

1,852 Gr. verl. b. Glühen 0,212 Gr. = 11,44 Proc. Wasser

3,1245 " " " " 0,3585 " = 11,47 " "

Ein viermal umkrystallisirtes Salz ergab:

3,564 Gr. verl. b. Glühen 0,4025 Gr. = 11,293 Proc. Wasser.

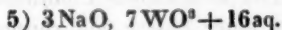
Nachdem das Salz vier Tage lang in heißer Sommer-temperatur an freier Luft gelegen hatte:

3,942 Gr. verl. b. Glühen 0,437 Gr. = 11,085 Proc. Wasser

3,622 " " " " 0,400 " = 11,099 " "

Ein bei 70° bis 80° C. angeschossenes Salz ergab:
 2,052 Gr. verloren beim Glühen 0,224 Gr. = 10,916 Proc. Wasser.

Vauquelin und Hecht¹⁾ haben das Salz zuerst dargestellt, Anthon²⁾ ertheilte ihm seine Formel und erforschte seine Eigenschaften näher. Rammelsberg in seinem Handbuch der krystallographischen Chemie beschreibt seine Krystallgestalt.



Das Salz bildet grofse, luftbeständige, glasglänzende Krystalle, die jedoch bald emailweis werden. Der Wassergehalt des bei gewöhnlicher Temperatur angeschossenen Salzes ist meist um 0,27 Proc. höher, als der berechnete, während derselbe, falls das Salz über 30° C. krystallisirt, völlig genau stimmt.

a) 1,333 Gr. Salz in grofsen Krystallen, unter 30° C. angeschossen, verloren beim Glühen 0,187 Gr. oder 14,03 Proc. Wasser.

b) 1,5505 Gr. desselben Salzes verloren 0,2173 Gr. oder 14,02 Proc. Wasser.

c) 1,979 Gr. eines über 30° C. angeschossenen Salzes, sogleich untersucht, verloren beim Glühen 0,2745 Gr. oder 13,87 Proc. Wasser.

d) 1,8585 Gr. Salz wie unter c) nachdem es drei Tage an der Luft gelegen, verloren 0,2552 Gr. oder 13,73 Proc. Wasser.

e) 1,011 Grm. Salz wie unter d) verloren 0,1386 Gr. oder 13,72 Proc. Wasser.

f) 1,1016 Gr. bei gewöhnlicher Temperatur angeschossenen Salzes wurden in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron, dann mit Essigsäure versetzt und mit $\frac{1}{10}$ Bleilösung titirt. Es waren bis zum Aufhören der Fällung nöthig 72,9 CC. $\frac{1}{10}$ Bleilösung, entsprechend 0,84564 Gr. oder 76,76 Proc. Wolframsäure.

1) Journ. des mines T. 19, p. 3.

2) Journ. f. pract. Chem. Bd. 8, S. 399.

g) 0,8216 Gr. desselben Salzes wie unter f), ebenso behandelt, erforderten 54,3 CC. $\frac{1}{10}$ Bleilösung, entsprechend 0,62988 Gr. oder 76,67 Proc. Wolframsäure.

h) 0,812 Gr. Salz wie unter f), durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, lieferten nach dem Glühen des Niederschlages 0,6228 Gr. oder 76,70 Proc. Wolframsäure.

i) 1,020 Grm. Salz wie unter f), wurden zweimal mit Salzsäure abgedampft, und dieselbe schliesslich bei 120°C. völlig verjagt. Das entstandene Chlornatrium, nach dem Lösen in Wasser unter Zusatz von chromsaurem Kali titirt, erforderte 28,95 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,089745 Gr. oder 8,8 Proc. Natron.

k) 1,335 Gr. Salz wie unter f), ebenso behandelt wie bei i) erforderten 38,25 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,11857 Gr. oder 8,89 Proc. Natron.

Berechnet									
				3NaO =		93 =	8,866		
				7WO ³ =		812 =	77,405		
				16aq =		144 =	13,727		
<hr/>									
				3NaO, 7WO ³ + 16aq =		1049 =		100,0	
<hr/>									
Gefunden									
c	d	e	a	b	f	g	h	i	k
—	—	—	—	—	—	—	—	8,8	8,89
—	—	—	—	—	76,76	76,67	76,70	—	—
13,87	13,73	13,72	14,03	14,02	<hr/>				
13,771		14,025		76,71		8,845 im			
<hr/>									
Mittel									

6) 3NH⁴O, 7WO³ + 6aq.

Aus einer heißen Lösung von Wolframsäure in Ammoniak krystallisirt das Salz in perlmutterglänzenden Schuppen; beim freiwilligen Verdunsten seiner ammoniakalischen Lösung dagegen schieft es in rhombischen Prismen an. Die Krystalle sind durchsichtig, glasglänzend und zeigen von allen wolframsauren Salzen im polarisirten Licht bei gekreuzten Nicols die prächtigsten Farben.

0,8177 Gr. in Prismen krystallisirten Salzes liefen beim

vorsichtigen Trocknen und Glühen 0,702 Gr. Wolframsäure.

1,0526 Gr. desselben Salzes, ebenso behandelt, hinterließen 0,9043 Gr. Wolframsäure.

0,850 Gr. eines schuppig krystallisirten Salzes gaben beim Trocknen und Glühen 0,7325 Gr. Wolframsäure.

	Berechnet	Gefunden
$3\text{NH}^4\text{O} + 6\text{aq} = 132 =$	13,984	— — —
$7\text{WO}^3 = 812 =$	86,016	85,85 85,91 86,17
$3\text{NH}^4\text{O}, 7\text{WO}^3 + 6\text{aq} = 944 =$	100,0	85,977 im Mittel

7) BaO, WO³.

Beim Zusammenschmelzen von gleichen Atomen wasserfreien einfach wolframsauren Natrons und wasserfreien Chlorbaryums mit überschüssigem Kochsalz oder nach Geuther und Forsberg ¹⁾ von 2 Th. NaO, WO³, 7 Th. BaCl und 4 Th. NaCl bildet sich wolframsaurer Baryt, der ein feines krystallinisches Pulver darstellt, und bei Anwendung von gleichen Atomen der sich zersetzenden Salze und viel Kochsalz noch besser krystallisirt, als bei überschüssigem Chlorbaryum. Das sandige Pulver unter Terpentinöl mit dem Mikroskop betrachtet, besteht aus durchsichtigen, das Licht sehr stark brechenden, spitzen Quadrat-octaëdern, die sämmtlich mehr oder weniger stark verzerrt sind; sie bleiben im polarisirten bei gekreuzten Nicols fast schwarz. Das Salz schmilzt sehr schwer und leuchtet beim Glühen stark. Die Analyse geschah durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und directes Wägen des gebildeten kohlen-sauren Baryts oder nach Lösung desselben in Salzsäure durch Fällen als schwefelsaurer Baryt.

1,2454 Gr. eines Salzes, nach Geuther's und Forsberg's Vorschrift dargestellt, lieferten 0,6335 Gr. kohlen-sauren Baryt, entsprechend 0,4918867 Baryt.

1,122 Gr. eines ohne überschüssiges Chlorbaryum dargestellten Salzes gaben 0,6798 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,4463918 Baryt.

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 120, S. 270.

	Berechnet	Gefunden
Ba O =	76,5 = 39,74	39,495 39,77
W O ³ =	116 = 60,26	— —
Ba O, W O ³ =	192,5 = 100,0	39,633 im Mittel

9) $2(\text{Ba O, W O}^3) + 5 \text{ aq.}$

Von Verbindungen des wolframsauren Baryts mit Wasser kennen wir durch Scheibler¹⁾ eine, welcher die Formel $2(\text{Ba O, W O}^3) + 1 \text{ aq.}$ zukommt. Ich erhielt bei dem Versuche metawolframsauren Baryt durch Vermittelung der Essigsäure zu bereiten, einen weissen Niederschlag, welcher im lufttrocknen Zustande obiger Formel entspricht. Es wurde nämlich eine Lösung des Natronsalzes $3 \text{ Na O, } 7 \text{ W O}^3 + 16 \text{ aq.}$ mit einer ziemlich bedeutenden Menge Essigsäure versetzt, alsdann gekocht, bis Salzsäure in der Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr bewirkte, und darauf Chlorbaryumlösung hinzugefügt, wobei sich sogleich ein bedeutender Niederschlag bildete. Nach dem Filtriren desselben entstand in der klaren Lösung beim Erhitzen ein zweiter; nach dessen Filtration ein dritter und ebenso ein vierter. Alle Niederschläge waren äusserst voluminös und amorph. Es wurde auf diese Weise fast sämmtlicher Baryt ausgefällt, denn in dem Rest der Flüssigkeit war nur noch sehr wenig enthalten. Jeder der vier Niederschläge wurde für sich durch Decantation mit Wasser völlig ausgewaschen, da eine Filtration, sobald einmal der grösste Theil der Salze ausgewaschen ist, durch milchiges Durchlaufen und Verstopfen der Filterporen unmöglich gemacht war. Der Niederschlag bildete eine ziemlich bedeutende Quantität und wurde von dem grössten Theil des Wassers durch Erhitzen in einer Porcellanschale befreit, wobei er wie ein dicker Mehlbrei einkochte; schliesslich wurde er an der Luft völlig getrocknet, was zwei bis drei Wochen dauerte, die übrigen drei Niederschläge wurden durch Subsidiiren von dem grössten Theil des Wassers befreit; dann zuerst im Becherglas bei 30 bis 40° C., schliesslich auf Papier an

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 83 S. 298.

freier Luft getrocknet. Alle vier Niederschläge erwiesen sich in physikalischer Hinsicht nach dem Trocknen als gleich; sie bildeten nach dem Zerreiben ein schneeweisses, sehr zartes, amorphes Pulver, und hatten auch alle dieselbe chemische Zusammensetzung. Die Wasserstimmung geschah durch Glühen, wobei ein gelber Rückstand blieb; die Barytbestimmung im geglühten Salz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron; geglüht wurde das Salz angewendet, weil sein Wassergehalt nicht völlig constant war. Es verloren beim Glühen:

1,5325 Gr. vom Niederschlag 1	0,1665 Gr. oder 10,87 Proc.
2,301 " " "	2 0,2590 " " 11,25 "
1,1935 " " "	3 0,1355 " " 11,35 "
2,6695 " " "	4 0,2855 " " 10,70 "

1,247 Gr. des Niederschlages 1 gaben 0,6473 Gr. kohlen. Baryt, entsprechend 0,5039 Gr. Baryt oder 40,31 Proc.

1,313 Gr. des Niederschlages 3 gaben 0,6804 Gr. kohlen. Baryt, entsprechend 0,528433 Gr. Baryt oder 40,24 Proc.

1,300 Gr. des Niederschlages 4 gaben 0,6624 Gr. kohlen. Baryt, entsprechend 0,5135 Gr. Baryt oder 39,5 Proc.

Berechnet	Gefunden
$2(\text{BaO}, \text{VO}^3) = 375 = 89,53$	— — —
$5 \text{ aq.} = 45 = 10,47$	10,87 11,25 11,35 10,70
$2(\text{BaO}, \text{VO}^3) + 5 \text{ aq.} = 430 = 100,00$	11,04 im Mittel
Berechnet	Gefunden
$\text{BaO} = 76,5 = 39,74$	40,31 40,24 39,5
$\text{VO}^3 = 116 = 60,26$	— — —
$\text{BaO}, \text{VO}^3 = 192,5 = 100,00$	40,01 im Mittel

10) $\text{BaO}, 8\text{VO}^3 + 8 \text{ aq.}$

Setzt man zu einer Lösung des Salzes $3\text{NaO}, 7\text{VO}^3 + 16 \text{ aq.}$ Phosphorsäure, bis Salzsäure keine Fällung mehr hervorbringt, dann soviel Salzsäure, dafs die Flüssigkeit stark sauer wird, so fällt beim Hinzufügen von Chlorbarym ein Theil des Baryts als weifser Niederschlag, der ein neues Salz von obiger Formel ist, während der gröfsere Theil des Baryts als metawolframsaures Salz gelöst bleibt. Der Niederschlag ist frei von Natron und stellt nach dem Wa-

schen mit Wasser und langem Trocknen an der Luft ein schneeweisses, sehr feines, amorphes Pulver dar.

- a) 1,306 Gr. desselben verloren beim Glühen 0,0905 Gr.
 b) 1,895 " " " " " 0,1320 Gr.
 c) 2,9785 Gr. geglühtes Salz, entsprechend 3,2008 Gr. wasserhaltendem, wurden mit Salzsäure dreimal zur Trockne abgedampft und lieferten, nach dem Waschen mit Salzsäure haltigem Wasser und Glühen, 2,756 Gr. Wolframsäure oder auf Wasser haltendes Salz bezogen 86,10 Proc.
 d) 4,450 Gr. ungeglüht, ebenso behandelt wie bei c), lieferten 3,839 Gr. Wolframsäure.

	Berechnet				Gefunden	
BaO =	72	=	7,11	—	—	—
8WO ³ =	928	=	86,2	—	86,1	86,27
8 aq. =	72	=	6,69	6,93	6,96	—
BaO, 8WO ³ + 8aq. = 1076,5 = 100,00				6,945	86,185	
						im Mittel

11) SrO, WO³.

Dieses Salz, zuerst von Schultze¹⁾ dargestellt, erhielt ich aus 2 Th. wasserfreiem einfach wolframsaurem Natron, 7 Th. Chlorstrontium und 4 Th. wasserfreiem Chlornatrium in kleinen schlechten Krystallen, ganz vom Ansehen des Barytsalzes.

1,2545 Gr. mit kohlensaurem Natron geschmolzen lieferten 0,5495 Gr. kohlensauen Strontian, entsprechend 0,385558 Gr. Strontian.

	Berechnet			Gefunden
SrO =	51,57	=	30,85	30,37
WO ³ =	116	=	69,15	—
SrO, WO ³ = 167,75 = 100				30,73

12) CaO, WO³.

Die Krystalle, deren Darstellung bekannt ist, bilden mikroskopische, spitze Quadratocäeder, deren mitunter zwei gleicher Ordnung an demselben Krystall auftreten. Im polarisirten Licht zeigen sie bei gekreuzten Nicols sehr schöne und intensive Farben.

1) Annal. der Chem. u. Pharmacie Bd. 126, S. 56.

13) MnO , WO_3 .

Geuther und Forsberg¹⁾ stellten das wolframsaure Manganoxydul zuerst in Krystallen dar, und nach ihrer Vorschrift verfuhr ich. Ist überschüssiges Chlormangan beim Schmelzen vorhanden, so bilden sich fast nur diamantglänzende Nadeln, die mit braungelbem Lichte durchsichtig und bis 8^{mm} lang sind; die geringe Menge des feinen Pulvers besteht aus undeutlichen Krystallen, Bruchstücken grösserer, Manganoxyduloxyd etc. Nimmt man dagegen überschüssiges wolframsaures Natron, so erhält man ein schmutzig canariengelbes, feines Krystallpulver und wenige, aber sehr lange, etwa 15 bis 20^{mm}, sehr dünne, leicht zerbrechliche Nadeln, die von den Wänden des Tiegels in die Mitte hineingewachsen sind. Die Krystalle bestehen aus rhombischen Prismen, deren eine Kante mitunter abgestumpft ist. In der Endigung erscheint manchmal die basische Endfläche, und ausserdem tritt fast immer ein auf eine Kante aufgesetztes Längsprisma auf. Beim Schmelzen der Verbindung mit kohlensaurem Natron behufs etwaiger Aufschliessung bildet sich kein mangansaures Natron, denn die wässrige Lösung der Schmelze ist völlig farblos.

14) FeO , WO_3 .

Die Vorschrift von Geuther und Forsberg, welche dieses Salz zuerst krystallisirt darstellten, fand ich zur Erlangung von guten Krystallen als die beste. Man schmilzt also 1 Th. einfach wolframsaures Natron mit 2 Th. wasserfreiem Eisenchlorür und 2 Th. Chlornatrium zusammen, und erhält 6 bis 8^{mm} lange, 1 bis 1,5^{mm} dicke, schwarze Krystalle. Sie haben sehr starken Metallglanz und bestehen aus rhombischen Prismen, mit Abstumpfung beider Kanten; doch ist die schärfere meist etwas stärker abgestumpft. In der Endigung herrscht ein auf die vordere, schwach abgestumpfte Seitenkante aufgesetztes Querprisma, dessen eine Fläche wiederum fast stets so sehr ausgedehnt ist, dass sie einer schiefen Endfläche ähnlich sieht und den

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 120, S. 270.

Krystallen ein zwei- und eingliedriges Ansehen ertheilt, während sie, ebenso wie das wolframsaure Manganoxydul, dem ein- und einaxigen System angehören. Sämmtliche Flächen sind sehr glatt und spiegelnd. Ich fand im Widerspruch mit Geuther und Forsberg, daß die Krystalle ein wenig magnetisch sind. Ohne die bei der Atomgewichtsbestimmung des Wolframs angegebene Reinigung hält das Salz noch etwas Eisenoxyd, wahrscheinlich mechanisch beigemischt.

15) $\text{MnO}, \text{WO}^3 + \text{FeO}, \text{WO}^3$.

Nach Geuther und Forsberg¹⁾ sollen sich beim Zusammenschmelzen von wolframsaurem Natron und Kochsalz mit Chlormangan und einfach Chloreisen in wechselnden Verhältnissen, sechs verschiedene Doppelsalze aus wolframsaurem Manganoxydul und wolframsaurem Eisenoxydul bilden. Bei theilweiser Wiederholung dieser Versuche, die ich, genau ihren Angaben folgend, anstellte, erhielt ich jedoch nur eins von diesen Doppelsalzen, nämlich das unter No. 16 beschriebene von der Formel $\text{MnO}, \text{WO}^3 + 4 (\text{FeO}, \text{WO}^3)$; statt der andern bildete sich ein neues und, wie es scheint, sehr beständiges Salz, welchem die obige Formel zukommt. Es bildet schöne, glänzende Krystalle von derselben Form, wie das wolframsaure Eisenoxydul. Die Endigungen der Krystalle sind meist nicht gut ausgebildet, sondern mehr oder weniger zerfressen. Neben den Krystallen bildet sich stets noch ein feines Pulver, welches aus krystallinischem Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Bruchstücken etc. besteht.

a) 1,629 Gr. eines Präparates, welches durch Schmelzen von 4 Th. wolframsaurem Natron, 7 Th. Chlormangan, 1 Th. Chlormangan, 1 Th. Eisenchlorür und 8 Th. Chlornatrium erhalten war und nach Geuther und Forsberg eigentlich eine Verbindung von der Formel $7(\text{MnO}, \text{WO}^3) + 1\text{FeO}, \text{WO}^3$ geben sollte, wurden mit kohlsaurem Natron aufgeschlossen und lieferten eine durchaus farblose

1) Ebendasselbst.

Lösung. Der Rückstand nach dem Lösen in Salzsäure mit Zink reducirt und mit Chamäleon, dessen Titre pro 1 CC. = 0,006714 Gr. Eisenoxydul entsprach, titirt, erforderte 29,0 CC. Chamäleon, entsprechend 0,19471 Gr. Eisenoxydul.

b) 2,149 Gr. desselben Productes wie bei a) und ebenso wie dort behandelt, erforderten nach der Verdünnung der Eisenlösung auf 300 CC. für

100 CC. Eisenlösung 12,7 CC. Chamäleon.

100 " " 12,7 " "

also für 300 CC. Eisenlösung 38,1 CC. Chamäleon, entsprechend 0,255703 Gr. Eisenoxydul.

c) 1,4615 Gr. eines Präparates, dargestellt aus 1 Th. Chlormangan, 1 Th. Eisenchlorür, 1 Th. wolframsaures Natron, 2 Th. Chlornatrium, welches nach Geuther und Forberg eigentlich der Formel $2(\text{MnO}, \text{WO}^3) + 3(\text{FeO}, \text{WO}^3)$ entsprechen sollte, wurden wie bei a) behandelt und erforderten 26,2 CC. Chamäleon, entsprechend 0,17591 Gr. Eisenoxydul.

d) 2,056 Gr. desselben Präparates, wie bei c) aufgeschlossen, die Oxyde in Salzsäure gelöst, das Eisen als basisch essigsaures Salz abgeschieden, aus dem Filtrat das Mangan durch kohlensaures Natron gefällt und durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt, lieferten 0,2655 Gr. desselben, entsprechend 0,244632 Gr. Manganoxydul.

e) Aus der Lösung der Wolframsäure von c) wurde dieselbe nach dem Abfiltriren der Oxyde durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt und wog nach dem Glühen 1,1139 Gr.

Berechnet				
$\text{MnO} =$		35,5	=	11,70
$\text{FeO} =$		36	=	11,86
$2\text{WO}^3 =$		232	=	76,44
$\text{FeO}, \text{WO}^3 + \text{MnO}, \text{WO}^3 =$		303,5	=	100,0
Gefunden				
a	b	c	d	e
11,95	11,9	12,03	11,9	—
—	—	—	—	76,22
11,96		11,9 76,22 im Mittel		

16) MnO , $\text{WO}^3 + 4(\text{FeO}$, $\text{WO}^3)$.

Dieses Salz wurde nach der Vorschrift von Geuther und Forsberg aus 1 Th. Chlormangan, 3 Th. Eisenchlorür, 2 Th. wolframsaurem Natron und 8 Th. Chlornatrium dargestellt. Die Krystalle, meist um und um ausgebildet, stellen rhombische Prismen mit starker Abstumpfung beider Kanten dar; in der Endigung herrscht meist ein Quersprisma, dessen Combinationskanten mit dem Prisma mitunter durch ein Rhombenocäeder abgestumpft sind.

a) 1,301 Gr. der Verbindung liefsen nach dem Aufschliessen mit kohlensaurem Natron und Lösen der Schmelze in Wasser, einen Rückstand, der, in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und mit Chamäleon titirt, 36,8 CC. desselben vom Titre 1 CC. = 0,006714 Gr. Eisenoxydul erforderte und also 0,247075 Gr. Eisenoxydul hielt.

b) 1,150 Gr. derselben Verbindung, ebenso wie bei a) behandelt, erforderten 31,25 CC. Chamäleon, entsprechend 0,209812 Eisenoxydul.

c) Die im Filtrat von b) erhaltene Wolframsäure, durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, wog 0,842 Gr.

	Berechnet	Gefunden
$\text{MnO} = 35,5 =$	4,67	— — —
$4\text{FeO} = 144 =$	18,96	18,99 18,99 —
$5\text{WO}^3 = 580 =$	76,37	— — 76,20
MnO , $\text{WO}^3 = 4(\text{FeO}$ $\text{WO}^3) = 759,5 =$	100,00	18,99 76,2
		im Mittel

17) CoO , WO^3 .

Dieses Salz, von Schulze¹⁾ zuerst durch Schmelzen von 1 Th. wolframsaurem Natron, 2 Th. Kobaltchlorür und 2 Th. Chlornatrium dargestellt, erhielt ich ebenso aus 1 Th. Chlorkobalt, 6 Th. wolframsaurem Natron und 6 Th. Kochsalz. Neben schönen schwarzgrünen Krystallen hatte sich ein violettes Pulver ganz von derselben Farbe, welche der Strich der Krystalle besitzt, gebildet. Die Form der Krystalle stimmt ganz mit der des wolframsauren Eisenoxyduls überein. Sie sind unmagnetisch.

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 126, S. 57.

18) *Wolframsaures Nickeloxyd.*

Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Chlornickel mit 2 Th. wolframsaurem Natron und 2 Th. Chlornatrium erhielt ich die Verbindung nicht rein, sondern gemischt mit einem grünen Körper, der sich als Nickeloxydul erwies, und mit geschmolzenen Kügelchen und größern Stücken von metallischem, durch die Feuergase reducirten Nickel. Das Metall war stark magnetisch, während die diamantglänzenden, braungelben Krystalle, die dem Mangansalz gleichen, unmagnetisch sind und wahrscheinlich aus wolframsaurem Nickeloxydul, von der Formel NiO, WO^3 , bestehen, wie es Schultze, der das Salz zuerst darstellte, aber überschüssiges Chlornickel anwendete, angiebt. Neben diesen mit braungelbem Lichte unter dem Mikroskop durchsichtigen Krystallen fanden sich noch farblose, spitze Quadratocäeder, die im polarisirten Licht bei gekreuzten Nicols schöne Farben zeigten. Als ich bei einem zweiten Versuch einen großen Ueberschuß von wolframsaurem Natron anwendete, nämlich 6 Th. desselben mit 1 Th. Chlornickel und 6 Th. Chlornatrium zusammenschmolz, erhielt ich beim Lösen der Schmelze wieder metallisches Nickel, wenig Nickeloxydul und statt der braunen Nadeln dunkle, metallglänzende, kleine und dicke Krystalle, die gut ausgebildet besonders an den Tiegelwänden saßen. Sie hatten völlig die Form und das Ansehen des Kobaltsalzes, haben also wahrscheinlich auch dieselbe Zusammensetzung. Einer Analyse wurde das Product als Gemenge nicht unterworfen.

19) ZnO, WO^3 .

Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframsaurem Natron, 2 Th. Zinkchlorür und 2 Th. Chlornatrium erhält man weiße und braune Krystalle. Die erstern, welche die Hauptmasse bilden, bestehen aus Aggregaten von kleinen Krystallen, die sich nach Art des Desmins oder Stilbits farbenförmig zusammengruppirt haben, sind sehr spröde

seidenglänzend. Die braunen Krystalle, welche besser krystallisirt sind, verdanken ihre Farbe einer Spur Eisen. Geuther und Forsberg beschreiben das Salz als dem quadratischen System angehörig; ich fand jedoch, daß die Krystalle in ihrer Gestalt dem wolframsauren Manganoxydul am ähnlichsten sind. Mit braungelbem Lichte durchsichtig, werden sie bis 10^{mm} lang und bis 1^{mm} dick. Ein Präparat aus 1 Th. wolframsaurem Natron, 4 Th. Chlorzink und 4 Th. Kochsalz lieferte keine bessern Krystalle.

1,2575 Gr. der Verbindung, mit Salzsäure zersetzt, lieferten 0,328 Gr. geglühtes Zinkoxyd.

1,345 Gr. desselben Präparates, ebenso behandelt, gaben 0,4755 Gr. Zinkoxyd.

	Berechnet		Gefunden
ZnO =	40,53 =	25,88	26,08 25,77
WO ³ =	116 =	84,12	— —
ZnO, WO ³ =	156,53 =	100,0	25,93 im Mittel

20) CdO, WO³.

Diese Verbindung, nach Geuther's und Forsberg's Vorschrift aus 4 Th. wolframsaurem Natron, 11 Th. Chlorkadmium und 16 Th. Chlornatrium dargestellt, bildet ein seidenglänzendes, hellcanariengelbes, feines Pulver, mit einem Stich ins Röthliche; ferner kommen einzelne, größere Krystalle von rother Farbe und völlig von der Form des Zinksalzes vor. Das feine Krystallpulver besteht meist aus mikroskopischen Rhombenocäedern mit schwacher Abstumpfung der Seitenkanten.

1,6045 Gr. des Salzes, durch Salzsäure zersetzt, lieferten 0,5685 Gr. Cadmiumoxyd.

1,320 Gr. der Verbindung, mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, gaben 0,4685 Gr. Cadmiumoxyd.

	Berechnet		Gefunden
CdO =	64 =	35,55	35,43 35,5
WO ³ =	116 =	64,45	— —
CdO, WO ³ =	180 =	100,0	35,465 im Mittel

21) PbO , WO_3 .

Durch Schmelzen von amorphem, auf nassem Wege dargestelltem, wolframsaurem Bleioxyd mit wolframsaurem Natron erhält man ein feines, sandiges, undeutlich krystallisirtes Pulver von wolframsaurem Bleioxyd.

22) *Wolframsaures Zinnoxydul.*

Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframsaurem Natron mit 3 Th. Zinnchlorür bleibt ein braunes, stark schimmerndes Pulver nach dem Lösen der Schmelze im Wasser zurück. Außer den braunen Krystallen, die wahrscheinlich bisher noch nicht bekanntes, wolframsaures Zinnoxydul sind, finden sich noch weiße und schwarze Krystalle. Einer Analyse wurde das Product als Gemenge nicht unterworfen.

23) $2(\text{CuO}, \text{WO}_3) + \text{Cu}_2\text{O}, \text{WO}_3$.

Schultze versuchte zuerst durch Schmelzen von Kupferchlorür mit wolframsaurem Natron und Kochsalz wolframsaures Kupferoxydul darzustellen, erhielt hierbei jedoch nur ein Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen.

Als ich 1 Atom wasserfreies, schwefelsaures Kupferoxyd mit 1 Atom wolframsaurem Natron zusammenschmolz, restirte eine braunrothe Schmelze, die beim Lösen in Wasser hellbraunrothes, ein unter dem Mikroskop fast ganz homogen erscheinendes, krystallinisches Pulver zurückliefs. Dasselbe wurde von Salpetersäure leicht oxydirt unter Entwicklung von Stickoxydgas.

1,185 Gr. der Verbindung, mit Salpetersäure befeuchtet und getrocknet, dann mit kohlsaurem Natron geschmolzen, lieferten 0,3693 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,29488 Gr. metallischem Kupfer und 0,07442 Gr. Sauerstoff.

1,340 Grm. derselben Verbindung, ebenso behandelt, gaben 0,4212 Gr. Kupferoxyd, entsprechend 0,3363 Gr. Kupfer und 0,0841 Gr. Sauerstoff.

Berechnet

$$2\text{Cu} = 126,8 = 25,43$$

$$3\text{O} = 24 = 4,81$$

$$3\text{WO}^3 = 348 = 69,76$$

$$2(\text{CuO}, \text{WO}^3) + \text{Cu}^2\text{O}, \text{WO}^3 = 498,8 = 100,0$$

Gefunden.

$$24,9 \quad 25,1$$

$$5,34 \quad 5,14$$

$$25,0 \text{ und } 5,24 \text{ im Mittel.}$$

24) AgO, WO₃.

Durch Schmelzen des amorphen, auf nassem Wege dargestellten, wolframsauren Silberoxydes und Erkalten, erhält man eine gelbe, sehr krystallinische Masse, in welcher sich Höhlen befinden, die mit glänzenden, quadratischen Prismen und Quadratoctaëdern ausgekleidet sind.

VII. Ueber die Darstellung von metawolframsaurem Baryt.

Unter allen metawolframsauren Salzen ist das des Baryts ausgezeichnet durch seine Fähigkeit leicht und gut zu krystallisiren. Es läßt sich in Folge dessen leicht rein darstellen und bildet den Ausgangspunkt für die Bereitung von andern metawolframsauren Salzen. Zur Darstellung von größern Mengen des Salzes eignet sich der Weg, den Scheibler¹⁾ angegeben hat, am besten; kleinere Mengen bereitet man, besonders wenn man nicht reines Wolframsäurehydrat vorrätig hat, am besten mit Hülfe von Phosphorsäure, wie ich weiter unten genauer angeben werde. Bereitet man das Salz nach der Scheibler'schen Methode durch Eintragen von Wolframsäurehydrat in eine kochende Lösung des Salzes $3\text{NaO}, 7\text{WO}^3 + 16\text{aq}$, so kann man, nach Ueberführung der gewöhnlichen Wolframsäure in die Metawolframsäure und nach dem Filtriren des weissen, unlöslichen Rückstandes sogleich zur Flüssigkeit die berech-

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 83, S. 301.

nete Menge von Chlorbaryum setzen, und hat nicht nöthig, das metawolframsaure Natron zuerst krystallisiren zu lassen, eine Operation, die viel Zeit in Anspruch nimmt und doch keine große Sicherheit im Betreff der Reinheit des Salzes gewährt. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist der metawolframsaure Baryt meistens völlig rein. Beim Hinzufügen des gelben Wolframsäurehydrates zu der kochenden Lösung des Natronsalzes geht die gelbe Farbe desselben sogleich in eine weiße über, und nach Scheibler soll der weiße, unlösliche Niederschlag Wolframsäurehydrat seyn, welcher Meinung ich jedoch nicht beipflichten kann, denn der weiße Niederschlag ist natronhaltig und stellt vielmehr ein amorphes, in Wasser völlig unlösliches, wolframsaures Natron dar, dem auf Grund der unten folgenden Analysen wohl die Formel $\text{NaO}, 3\text{WO}^3 + 3\text{aq}$ zukommt. Dafs der Niederschlag nicht reines Wolframsäurehydrat seyn kann, zeigt auch folgende Betrachtung: Ein Atom saures wolframsaures Natron⁶ braucht nach dem Schema:



fünf Atome Wolframsäurehydrat, um in drei Atome metawolframsaures Natron überzugehen, und es müßte sich hierbei alle zugesetzte Wolframsäure klar lösen oder, falls dies nicht der Fall ist, könnte auch noch nicht alles Natronsalz in metawolframsaures übergegangen sein. Bei Anstellung des Versuchs mit 750 Gr. wolframsaurem Natron und 443 Gr. Wolframsäurehydrat ergab es sich jedoch, erstens, dafs ein bedeutender Theil der Wolframsäure ungelöst blieb und zweitens, dafs dennoch sämtliches Salz völlig in metawolframsaures übergegangen war. Diese Ueberführung kann aber allein nur dadurch geschehen, dafs der Lösung Natron entzogen wird, welches in den Niederschlag übergeht. Zur weiteren Untersuchung wurde derselbe deshalb abfiltrirt, acht Mal mit Wasser gewaschen, wobei er die drei letzten Male milchig wurde; dann, da er die Filterporen verstopfte, durch Einkochen in einer Por-

cellenschale vom größten Theil des Wassers befreit und schliesslich in der Röhre des Stubenofens bei 45° bis 50° C. getrocknet. Die Gesamtmenge betrug etwa 150 Gr. Der weisse, ins Bläuliche ziehende, völlig amorphe und sehr voluminöse Niederschlag ist in Wasser und starkem Ammon unlöslich oder äusserst schwer löslich; starke Natronlauge dagegen löst ihn leicht; Säuren färben ihn gelb, wahrscheinlich durch Entziehung des Natrons. Bei der Analyse wurde das Wasser in dem bei 50° C. getrockneten Niederschlag durch Glühen bestimmt; der Rückstand, der weiss bleibt, alsdann durch zwei- bis dreimaliges Abdampfen mit Salzsäure zersetzt; nach Verjagung derselben bei 120° bis 125° C. das gebundene Chlor mittelst titrirter Silberlösung bestimmt und, da sowohl reines Natronsalz als Wolframsäurehydrat angewendet waren, auf Natron berechnet.

3,1895 Gr. des Niederschlags verloren beim Glühen 0,2345 Gr. und erforderten 70,4 CC. $\frac{1}{16}$ Silberlösung, entsprechend 0,21824 Gr. Natron.

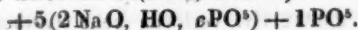
1,221 Gr. verloren 0,088 Gr. beim Glühen und erforderten 27,7 CC. $\frac{1}{16}$ Silberlösung, entsprechend 0,08587 Gr. Natron.

	Berechnet	Gefunden
NaO = 31 =	7,63	6,84 7,03
3 WO ³ = 348 =	85,72	— —
3 aq = 27 =	6,65	7,35 7,20
NaO, 3 WO ³ + 3 aq = 406 = 100,0		6,935 u. 7,27 im Mittel.

Die Formel NaO, 4 WO³ + 4 aq erfordert 5,84 Proc. Natron und 6,78 Proc. Wasser. Doch scheint mir die obige angenommene Formel den Werthen besser zu entsprechen, wenn man bedenkt, daß der Wassergehalt durch hygroscopische Eigenschaft des Salzes leicht etwas zu hoch, der Natrongehalt dagegen durch etwaige freie, beigemengte Wolframsäure zu niedrig gefunden werden kann.

Zur Darstellung von kleineren Mengen metawolframsaurer Baryterde habe ich einen Weg gefunden, der besonders dann angenehm ist, wenn man kein reines Wolfram-

säurehydrat vorrätig hat. Phosphorsäure fällt bekanntlich die Lösungen der gewöhnlichen Wolframsäure nicht, hindert jedoch auch, wie ich fand, die Fällung derselben durch andere starke Säuren völlig durch Ueberführung der gewöhnlichen Modification in die metawolframsäure. Ebenso wie Phosphorsäure wirkt ein Gemisch von gewöhnlich phosphorsaurem Natron mit Salzsäure, und ich wandte deshalb ein solches Gemisch stets statt der reinen Phosphorsäure an. Um die Menge Phosphorsäure zu finden, welche nöthig ist, um die Fällung von Wolframsäure durch andere Säuren zu verhindern, wurden 30 Gr. des Salzes 3NaO , $7\text{WO}^3 + 16\text{aq}$ in Wasser gelöst, und nach und nach eine Lösung von phosphorsaurem Natron zugegeben, bis auf Zusatz von Salzsäure keine Trübung mehr entstand. Nach Zusatz von 24 CC. entstand noch ein Niederschlag, der sich, nachdem 27,5 CC. phosphorsaures Natron hinzugefügt war, nicht mehr zeigte. Nun gaben 5 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons im Platintiegel abgedampft und gegläht 0,5075 Gr. pyrophosphorsaures Natron, und für obigen Versuch berechnen sich daraus 7,54 Gr. gewöhnlich phosphorsaures Natron oder 1,49 Gr. wasserfreie Phosphorsäure. 1 Atom des sauren wolframsauren Natrons würde also 52,5 Th. PO^3 gebrauchen, oder 4 Atome desselben 213 Th. $\text{PO}^3 = 3$ Atome PO^3 in runder Summe. Unter der Annahme, daß die Phosphorsäure durch Entziehung von Natron wirkt, und sich gewöhnlich phosphorsaures Natron bildet, würde folgendes Schema den Vorgang verdeutlichen.



d. h. etwas Phosphorsäure muß überschüssig seyn, um die Umwandlung zu vollbringen. Es kann scheinen, als ob man die 5 Atome Phosphorsäure, welche zur Bildung von phosphorsaurem Natron nöthig sind, durch eine andere Säure etwa durch 10 Atome Salzsäure ersetzen könnte, aber der Versuch beweist, daß, wenn nur 1 Atom Phosphorsäure angewendet wird und statt der übrigen eine an-

dere Säure, die Umwandlung nicht vollständig ist, ja, daß sogar noch bei Anwesenheit von 5 Atomen Phosphorsäure nicht alle Wolframsäure in die lösliche Modification übergeführt ist. Da aus 4 Atomen Natronsalz sieben Atome metawolframsaures Natron entstehen, so braucht man auch zur Zersetzung derselben 7 Atome krystallisirtes Chlorbaryum und man nimmt lieber etwas mehr. Diefß giebt folgende Verhältnisse:

42 Th. Natronsalz, von der Formel $3\text{NaO}, 7\text{WO}^3 + 16\text{aq}$, 15 Th. gewöhnlich phosphorsaures, krystallisirtes Natron, 15 CC. Salzsäure von der Dichte 1,12 werden in 100 CC. Wasser gelöst und aufgekocht, dann 9 Th. in Wasser gelöstes, krystallisirtes Chlorbaryum hinzugesetzt, vom weißen Niederschlag abfiltrirt und zum Krystallisiren eingedampft. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist der metawolframsaure Baryt völlig rein. Die erste Mutterlauge dampft man zweckmäfsig auf die Hälfte ein, wobei Salzsäure fortgeht und man noch eine ziemlich bedeutende Quantität Barytsalz erhält. Beim Umkrystallisiren ist gewöhnlich der erste Anschufs der ersten Krystallisation befreit von Phosphorsäure frei. —

Was den Wassergehalt des metawolframsauren Baryts anbelangt, so fand ich, daß er aus heißer Lösung angeschossen etwas weniger Wasser enthält, als die Scheibler'sche Formel $\text{BaO}, 4\text{WO}^3 + 9\text{aq}$ verlangt. Derselbe entspricht alsdann genau der Formel $2(\text{BaO}, 4\text{WO}^3) + 17\text{aq}$, hält also $\frac{1}{2}$ At. weniger. Die folgenden Analysen sind sämtlich mit einem durch Phosphorsäure erhaltenen, aus heißen Lösungen krystallisirten Salz angestellt.

2,0942 Gr. verloren beim Glühen 0,2632 Gr. = 12,57 Proc. Wasser.

Ein Salz von anderer Krystallisation:

2,553 Gr. verloren beim Glühen 0,3160 Gr. = 12,38 Proc. Wasser.

3,1425 Gr. verloren beim Glühen 0,3900 Gr. = 12,41 Proc. Wasser.

Ein drittes Salz:

1,720 Gr. verloren beim Glühen 0,2155 Gr. = 12,53
Proc. Wasser.

1,011 Gr. verloren beim Glühen 0,127 Gr. = 12,56
Proc. Wasser.

Berechnet				
$2(\text{BaO}, 4\text{WO}^3) = 1081 = 87,46$				
$17 \text{ aq} = 153 = 12,54$				
<hr/>				
$2(\text{BaO}, 4\text{WO}^3 + 17 \text{ aq}) = 1134 = 100,0$				
Gefunden				
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
12,57	12,38	12,41	12,53	12,56
<hr/>				
12,49 im Mittel				

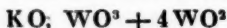
Dagegen hält das aus kalter Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Salz genau 9 At. Wasser oder 13,03 Proc. 2,8595 eines solchen Salzes verloren beim Glühen 0,371 Gr. oder 13,00 Proc. Wasser.

VIII. Wolframoxydverbindungen.

Als ich zur Darstellung der Wöhler'schen Verbindung $\text{NaO}, \text{WO}^3 + \text{W}^2\text{O}^3$ 10 Th. saures wolframsaures Natron mit 1 Th. Zinnfeile zusammenschmolz, erhielt ich die Verbindung nicht wie gewöhnlich in goldgelben Würfeln, sondern in kupferrothen, stark glänzenden Krystallen, die jedoch beim Erhitzen die goldgelbe Färbung annehmen. In größern Krystallen erhielt ich ferner dieselbe Verbindung, als ich zur Darstellung der Scheibler'schen ¹⁾ Oxydverbindung $\text{NaO}, \text{WO}^3 + 2\text{W}^2\text{O}^3$ einen elektrischen Strom durch geschmolzenes saures wolframsaures Natron leitete. Neben dem blauen Tafeln der letzteren Verbindung, die in überwiegender Menge auftrat, bildeten sich auch, besonders von der Oberfläche des geschmolzenen Salzes aus kupferrothe Würfel und Octaëder der Wöhler'schen Verbindung. Anscheinend dieselbe Verbindung wie die Scheibler'sche bildet sich, wenn man in geschmolzenes saures wolframsaures Natron einen Eisendraht stellt; von ihm aus

1) Journ. für pract. Chem. Bd. 83, S. 322.

beginnt die Bildung von blauen Krystallen, die ich jedoch bis jetzt in zu geringer Menge erhalten habe, um sie einer Analyse unterwerfen zu können. Eine neue Oxydverbindung



erhielt ich bei den Versuch, eine der Scheibler'schen Natronverbindung analoge Kaliverbindung darzustellen. Durch geschmolzenes, im Platintiegel befindliches, saures wolframsaures Kali wurde der starke Strom von sechs grossen Zink-Eisen-Elementen geleitet. An der Anode, die aus einem Platindraht bestand, schied sich sogleich ein in Nadeln schön krystallisirter Körper ab, während sich an den Wänden des Platintiegels Sauerstoffgas in ziemlicher Menge entwickelte. Von Zeit zu Zeit wurde der Platindraht von den Krystallen befreit; schliesslich die ganze Schmelze ausgegossen und durch Auskochen des Platintiegels mit Wasser und Natronlauge noch eine neue Menge von am Boden befindlichen Krystallen erhalten. Durch 9 bis 10 stündige Einwirkung des elektrischen Stromes gewann ich ungefähr 35 Gr. der Verbindung, welche durch wiederholtes, abwechselndes Kochen mit starker Natronlauge und Salzsäure, wobei die Krystalle durchaus nicht angegriffen werden, gereinigt wurde. Sie besteht aus Krystallen, die quadratische Prismen bilden, welche mit Endfläche und oft auch aus mit einem auf die Prismenflächen aufgesetzten Octaëder versehen sind, das letztere ist jedoch fast immer sehr bauchig und krumm, während die Prismenflächen sehr glatt und glänzend sind. Die Krystalle erreichen eine Länge bis 10^{mm} und eine Dicke von 1^{mm}; ihre Farbe gleicht der des sublimirten Indigos, doch ist der Kupferglanz etwas stärker; ihr Pulver ist tief indigblau mit geringem Kupferschein. Sie sind durch Säuren, auch Flusssäure, und wässrige Alkalien unangreifbar; beim Glühen oxydiren sie sich in feingepulvertem Zustande leicht unter Erglimmen zu gelber Wolframsäure, und wird 1 bis 1,5 Gr. in 1½ bis 2 Stunden völlig oxydirt, so dass diese Methode, sie aufzuschliessen, die bequemste ist. Die Scheibler'sche Verbindung oder

vielmehr die nach seiner Vorschrift dargestellte Natronverbindung, die ich nicht analysirt habe, oxydirt sich beim Erhitzen eben so leicht. Die Krystalle der Kaliverbindung haben das specifische Gewicht 7,60, denn

4,4345 Gr. verloren in Benzin 0,5595 Gr. entsprechend 0,6582 Gr. in Wasser, also ist ihre Dichte 7,605.

4,502 Gr. verloren unter Benzin 0,504 Gr. entsprechend 0,593 unter Wasser, also beträgt ihre Dichte 7,592.

Da die Verbindung nur Kali und Wolframoxydationsstufen halten konnte, weil das Kalisalz 3KO , 7WO^3 völlig rein angewendet worden war, so wurde zur Analyse erstens die Sauerstoffmenge bestimmt, welche die Verbindung beim Glühen aufnahm, und zweitens in dem so erhalten Product das Kali bestimmt, indem dasselbe 2 bis 3 mal mit Salzsäure, zuletzt bei 120° bis 125°C. abgedampft, und das entstandene Chlorkalium mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung titrirt wurde. Dafs in der Verbindung unbedingt Wolframoxyd WO^3 und nicht blaues Oxyd W^2O^3 enthalten ist, geht daraus hervor, dafs das letztere beim Uebergang in Wolframsäure nur 3,57 Proc. Sauerstoff aufnimmt, die Verbindung jedoch 5,33 Proc. Sauerstoff aufnahm. Die beiden fast mit einander übereinstimmenden Kalimengen geben einen Ueberschufs von 0,277 Proc. KO , der vielleicht daher rührt, dafs die Krystalle eine Spur Schmelze mit einschliessen. Das Trocknen des feinen Krystallpulvers geschieht am besten nicht viel über 100° , da es sich ziemlich leicht in höherer Temperatur oxydirt.

a) 1,3435 Gr. der Verbindung nahm beim Glühen zu um 0,0711 Gr. = 5,30 Proc. Sauerstoff.

b) 1,091 Gr. der Verbindung nahm beim Glühen zu um 0,0585 Gr. = 5,36 Proc. Sauerstoff.

c) 2,503 Gr. oxydirter Verbindung, entsp. 2,3608 Gr. nicht oxydirter Substanz, erforderten 5,4 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,02538 Gr. Kali oder 1,072 Proc.

d) 6,2075 Gr. oxydirter Verbindung, entsp. 5,8938 Gr. nicht oxydirter Substanz, erforderten 13,6 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung, entsprechend 0,06392 Gr. Kali oder 1,083 Proc.

Nach der Formel $KO, WO^3 + 4WO^3$ mußte die Verbindung 4 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Wolframsäure überzugehen oder 5,36 Proc. Sauerstoff. Im Mittel aus den Versuchen *a*) und *b*) nimmt sie 5,33 Proc. Sauerstoff auf. Nach der Formel enthält sie 0,80 Proc. Kali, statt dessen im Mittel 1,078 gefunden sind.

Bei der Einwirkung von metallischem Zink auf geschmolzene wolframsaure Salze von der Formel $3RO, 7WO^3$ findet eine heftige Reaction statt. Bei Anstellung des Versuchs mit saurem wolframsaurem Natron erhielt ich dadurch eine wahrscheinlich neue Verbindung, denn nach dem Auskochen der Schmelze mit Königswasser und starker Natronlauge blieb eine in Prismen krystallisirte Verbindung zurück, die mit keiner mir bekannten übereinstimmt, die ich bis jetzt jedoch in zu geringer Menge erhalten habe, um sie analysiren zu können.

V. *Experimentelle und theoretische Untersuchung über die Gleichgewichtsfiguren einer flüssigen Masse ohne Schwere; von J. Plateau.*

(Siebente Reihe ¹⁾).

Neues Studium der Glycerinflüssigkeit; weit sicherere und wirksamere Darstellungsweisen als die älteren. — Theorie der Erzeugung flüssiger Lamellen (Fortsetzung); Anwendungen. — Verschiedene Arten von flüssigen Lamellen. — Theorie der Erzeugung flüssiger Fäden. — Allgemeines Princip der Darstellung von Flächen von nullgleicher mittlerer Krümmung im Laminarzustand.

Zur Zeit der Voröfentlichung meiner fünften Reihe hatte ich viele Versuche gemacht, die beste Darstellungsweise

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. IV, T. VIII, p. 362.* Ein vom Verf. gemachter Auszug aus der vollständigen Abhandlung in den *Mém. de Bruxelles T. XXXVI.* Siehe hinsichtlich der früheren Reihen S. 149 dieses Bandes,

der Glycerinflüssigkeit aufzufinden, und glaubte sie gefunden zu haben. Einerseits nämlich hielt sich mit dieser Flüssigkeit, wie ich sie damals bereitete, eine Blase von einem Decimeter Durchmesser, in der freien Luft des Zimmers auf einen Ring von Eisendraht gesetzt, drei Stunden lang, was ungeheuer erscheinen muß gegen die zwei Minuten, die eine Blase von demselben Durchmesser und unter denselben Umständen aus bloßem Seifenwasser gebildet, höchstens andauerte; andererseits hatten mir successive verschiedene Präparate, nach demselben Verfahren dargestellt, immer dasselbe Resultat gegeben, so daß ich diese Bereitungsweisen als sicher ansah. Neue Präparate, die ich indess im folgenden Sommer immer mit englischem Glycerin und Marseiller Seife, in demselben Laden gekauft, bereitete, gaben nicht dieselben Resultate. Ich fühlte daher die Nothwendigkeit, die Glycerinflüssigkeit aufs neue zu studiren, um sicherere und allgemein anwendbare Verfahrensarten aufzufinden. So bin ich zu einer einfachen Theorie der besagten Flüssigkeit gelangt, einer Theorie, die ich in meiner Abhandlung auseinandergesetzt und mittelst deren ich Darstellungsweisen erdacht habe, deren fast vollständige Zuverlässigkeit ich glaube verbürgen zu können, da ich sie vielfach mit Glycerin und Seife von zweierlei Herkunft befolgt habe. Nach diesen neuen Verfahrensarten erlangen überdies die Lamellen eine weit längere Dauer als die besten nach der älteren Vorschrift.

Das in meiner fünften Reihe empfohlene englische Glycerin (Glycerin von Price) schien mir immer das beste zu seyn. Uebrigens fabricirt man jetzt in Frankreich nach demselben Verfahren Glycerin, welches viel wohlfeiler und wohl ganz das von Price ersetzen könnte, aber in anderen Verhältnissen angewandt werden müßte. Die besten Resultate habe ich immer im Sommer erhalten und ich begnüge mich hier, das für diese Jahreszeit geeignete neue Verfahren zu beschreiben.

Man muß eine heiße Witterung wählen, damit die Temperatur des Zimmers wenigstens bei Tage, während

der ganzen Dauer der Zubereitung nicht unter 20° C. herabsinke. Man nimmt Marseiller Seife, frisch gekauft, damit sie noch ihre ganze Feuchtigkeit besitze, schneidet sie in sehr kleine Stücke und löst sie bei mäßiger Wärme in den 40fachen Gewichte destillirten Wassers auf. Ist die Lösung beinahe auf die Zimmertemperatur herabgekommen, so filtrirt man sie und gießt nun zu 3 Volumen derselben 2,2 Volumen Price'sches Glycerin, schüttelt die Mischung stark und lange, damit sie recht innig werde, und läßt sie darauf eine Woche stehen. Am Morgen des achten Tages taucht man die Flasche in Wasser, das man durch Umrühren mit Eisstücken soweit abkühlt, daß die Temperatur ungefähr auf 3° sinkt, und diese Temperatur unterhält man sechs Stunden lang durch angemessene Zusätze von Eis. Darauf filtrirt man die Flüssigkeit durch sehr durchdringliches Papier, dabei verhütend, daß die Flüssigkeit sich auf dem Filtrum erwärme, denn sonst könnte der durch die Kälte bewirkte Niederschlag sich theilweis wieder lösen. Zu dem Ende bringt man in das Filtrum, ehe man die Flüssigkeit darauf gießt, ein längliches Fläschchen voller Eisstücke und versehen mit einem Stöpsel, um ihm mehr Gewicht zu geben. Dieses Fläschchen muß geneigt stehen, damit seine Seitenwand sich an das Filtrum anlehne; endlich umgiebt man die Basis der Flasche, welche den Trichter trägt, mit Eisstücken, zieht die Flüssigkeit aus dem kalten Bade, und gießt sie sogleich auf das Filtrum. Die ersten Portionen der durchgehenden Flüssigkeit sind trübe; man gießt sie auf das Filtrum zurück und wiederholt diese Operation zwei oder drei Mal, bis das Filtrat vollkommen klar ist. Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, daß wenn die Filtration etwas lange dauert, man von Zeit zu Zeit das Eis im Fläschchen erneuen müsse; das rings der Basis der Flasche angebrachte Eis bezweckt, die Wieder-Erwärmung der zuerst durchgehenden und den Niederschlag mit sich führenden Portionen zu verhüten. Wenn die Menge der Flüssigkeit groß ist, muß man sie auf mehrere Filter vertheilen, die man gleichzeitig functioniren läßt.

Nach beendigter Filtration läßt man die Flüssigkeit noch zehn Tage stehen; dann ist die Zubereitung vollendet.

Das so dargestellte Liquidum giebt, unter den besten Umständen, außerordentlich dauerhafte Producte. Eine Blase von einem Decimeter Durchmesser, in der freien Luft des Zimmers auf einen, zuvor mit derselben Flüssigkeit benähten Ring von Eisendraht von 4 Centm. Durchmesser gesetzt, hielt sich achzehn Stunden, d. h. sechs Mal so lange als eine aus der in meiner fünften Reihe beschriebenen Flüssigkeit bereitete. Da die Substanzen, aus denen die Flüssigkeit besteht, Producte der Industrie sind, so schwanken sie in ihrer Beschaffenheit, auch habe ich das erwähnte Resultat nur ausnahmsweise erhalten. Uebrigens wird man die Vorzüglichkeit und Zuverlässigkeit des neuen Verfahrens aus dem Folgenden beurtheilen können.

Unter 21 Präparaten, die successive in den Sommern der vier letzten Jahre mit verschiedenen Proben vom Price'schen Glycerin und Marseiller Seife dargestellt wurden, gaben mir nur zwei, bei denen Glycerin und Seife dieselben waren, schlechte Resultate; allein ich habe Gründe, einen Fehler in der Abwägung der Seife zu vermuthen. Alle Flüssigkeiten wurden mittelst einer, wie erwähnt, auf einen Ring gesetzten Blase von ein Decimeter Durchmesser geprüft. Rechnet man die zwei schlechten Präparate ab, bleiben neunzehn, von denen drei eine Maximum-Dauer von 5 Stunden geben, drei andere von 7 Stunden, zwei von 8 Stunden, vier von 9 Stunden, vier von 10, eins von 11, eins von 12, und eins von 18 Stunden.

Recht merkwürdig ist, daß die Blasen, ungeachtet ihrer langen Dauer, nach einer oder zwei Stunden in ihrer ganzen Ausdehnung eine fast gleichförmige Dicke erlangen, abgerechnet den unten von dem Drahtring aufgefangenen Theil. Man erkennt diese Gleichförmigkeit an der Anordnung der Farben.

Ueberdies, und dies ist nicht weniger interessant, steigen diese Farben anfangs gegen die ersten Ordaungen auf, sinken dann insgemein bis zum Roth und Grün der letz-

teren manchmal selbst bis zum Weiß herab. Diefes Zurückgehen der Farben rührt, wie ich in meiner fünften Reihe gezeigt habe, davon her, daß die Glycerinflüssigkeit Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft absorbiert.

Die Theorie, die ich mir von der Glycerinflüssigkeit gemacht, führt noch zu der Folgerung, daß man, wenn man ölsaures Natron statt Marseiller Seife nimmt, eine bessere Flüssigkeit als die beste mit Seife bereitete erhalten müsse, und das bestätigt die Erfahrung vollkommen; in der That reichte es hin, ölsaures Natron bei mäßiger Wärme in destillirtem Wasser zu lösen und die Lösung in demselben Verhältniß wie bei der Seife mit Glycerin zu vermischen. Am nächsten oder zweiten Morgen waren die so bereiteten Flüssigkeiten für die Versuche fertig; sie gaben mir Blasen von einem Decimeter, die sich in freier Luft über 24 Stunden hielten. Die Flüssigkeit mit ölsaurem Natron ist also die wahre Glycerinflüssigkeit; es ist die der Theorie. Sie ist besser als die Seifenflüssigkeit und auch leichter zu bereiten. Unglücklicherweise ist das ölsäure Natron nicht käuflich und man muß daher zu der Gefälligkeit eines Chemikers seine Zuflucht nehmen.

In verschlossenen Gefäßen zeigen die Blasen aus Glycerinflüssigkeit eine noch viel längere Dauer, besonders wenn man auf dem Boden des Gefäßes eine absorbirende Substanz, z. B. Chlorcalcium, angebracht hat. Eine Flüssigkeit aus ölsaurem Natron z. B., die nicht einmal vortrefflich war und in freier Luft eine Dauer von höchstens nur 12 Stunden gab, lieferte mir, ohne Austrocknung der Luft des Gefäßes, eine Maximum-Dauer von 41 Stunden, und, mit der Austrocknung, eine solche von mehr als 54 Stunden. In meiner Abhandlung gebe ich auch noch gewisse Vorsichtsmaafsregeln.

Nach diesem über die Glycerinflüssigkeit Gesagten, komme ich auf die Erzeugung der Lamellen zurück. In der zweiten und sechsten Reihe studirte ich unter dem Gesichtspunkt ihrer Erzeugung und aller ihrer Besonderheiten; 1) die Lamellen, welche sich bilden, wenn man ein

Drahtgerippe, an welche man, eingetaucht in die alkoholische Flüssigkeit, eine volle Oelmasse angeheftet hat, langsam aus dieser Flüssigkeit emporzieht; 2) die Lamellen, welche an der Oberfläche einer Flüssigkeit durch Luftblasen gebildet werden; 3) diejenigen, welche an einem, aus der Glycerinflüssigkeit gezogenen, Drahtgerippe entstehen. In der gegenwärtigen Reihe dehne ich diese Untersuchung auf andere Arten von flüssigen Lamellen aus.

Ich beginne mit den vollständigen Blasen, die durch Insufflation mittelst einer erweiterten Röhre erhalten werden. Wenn man z. B. die Mündung eines Pfeifenkopfs in Seifenwasser oder Glycerinflüssigkeit taucht und darauf herauszieht, so spannt sich zunächst eine kleine Lamelle über die Mündung aus, und ich zeige, dafs, wenn man mit dem Heben der letzteren fortfährt, das Gestaltgleichgewicht der Lamelle bald instabil wird; diese zieht sich zusammen, schließt sich rasch an ihrer Basis, trennt sich von der Flüssigkeit und füllt in ebener Form die Mündung. Bläst man nun durch die Röhre, so ist die Blase an einer ihrer Seiten einem Druck-Ueberschusse ausgesetzt, und sie mufs entweder bersten oder nach aufsen sich wölben; sobald sie nicht zu dünn ist, wird ihre Cohäsion das Bersten hindern und folglich wird sie anfangen unter Ausdehnung sich zu wölben, und da zugleich die Schleimigkeit das Herabsinken der flüssigen Theilchen gegen den untersten Punkt der Krümmung verzögert, so fährt die Lamelle fort sich zu wölben und auszudehnen. Da sie sich endlich gegen einen kreisrunden Umfang stützt und von diesem Umfang aus in ihrer ganzen Ausdehnung continuirlich ist, so mufs sie nach einem in meiner vierten Reihe aufgestellten Princip ein Kugelstück bilden. Durch das fortgesetzte Einblasen wird das so gebildete Kugelstück immer an Durchmesser zunehmen, bis endlich die Lamelle in Folge ihrer Verdünnung berstet.

Wenn man, ehe der Punkt des Berstens erreicht ist, mit dem Blasen aufhört und der Pfeife eine rasche Bewegung von unten nach oben giebt, so bleibt die Blase, in

Folge ihrer Trägheit und des Widerstandes der umgebenden Luft, mehr oder weniger zurück, allein wegen ihrer Cohäsion und ihrer Adhärenz an dem starren Rande, berstet sie nicht, sondern bleibt eine Zeitlang mit diesem Rande durch einen laminaren Schweiß vereint. Nehmen wir nun zur Vereinfachung an, daß die rasche Bewegung der Pfeife genau senkrecht gegen die Ebene der Mündung ausgeführt worden sey, so wird die Lamelle nicht aufhören eine Umdrehungsgestalt zu besitzen; und ich habe in meiner vierten Reihe gezeigt, daß die Kugel die einzige auf der Axe geschlossene Umdrehungs-Gleichgewichtsfigur ist; diese geschweifte, unten auf der Axe geschlossene Figur, ist daher keine Gleichgewichtsgestalt; sie muß sich also von selbst verändern und klar ist, daß der Schweiß sich zusammenziehen wird, um in zwei Portionen zu zerfallen, von denen die obere die Mündung im Zustand einer ebenen Lamelle einnehmen und die untere die Blase schliessen wird, welche letztere sonach in der Luft isolirt ist und eine vollständige Kugel bildet.

Jedermann weiß, daß man auch am Ende einer engen nicht ausgebauchten Röhre Blasen bilden kann. Wenn man in diesem Fall das Ende der Röhre in die Flüssigkeit getaucht und herausgezogen hat, hält sich im Innern der Röhre eine kleine Säule dieser Flüssigkeit durch Capillarität und wenn man darauf am andern Ende bläst, bildet diese Säule an der Mündung eine kleine Masse, in welche Luft eindringt, um sie auszudehnen und zu einer Blase auszubilden.

Ich erinnere hierauf an ein bekanntes, aber sonderbares Verfahren zur Darstellung ebener oder fast ebener flüssiger Lamellen. Man faßt mit beiden Händen, am Boden und am Halse, eine Flasche, in welcher sich eine kleine Menge Glycerinflüssigkeit befindet, hält sie horizontal, und ertheilt ihr eine solche Bewegung, daß die Flüssigkeit genöthigt wird, die ganze concave Innenwand zu benützen. So wie man damit einhält, sieht man inagemein eine oder mehrere Lamellen die Flasche quer durchsetzen. Man kann

dann die Flasche aufrichten und mit ihren nun horizontalen Lamellen auf einen Tisch stellen. Die Entstehung dieser Lamellen erkläre ich in meiner Abhandlung durch Cohäsion und Viscosität.

Diese Lamellen besitzen merkwürdige Eigenschaften: sie haben eine erstaunliche Dauer und ihre Farben erreichen das Schwarz. Eine solche Lamelle, in einer Flasche von 7 Centimeter Durchmesser dargestellt, hielt sich achtzehn Tage, und sie war in ihrer ganzen Ausdehnung schwarz geworden.

Eine eigenthümliche Art von flüssigen Lamellen, bei denen ich länger verweile, sind die, welche aus der Ausbreitung einer bewegten Flüssigkeit entstehen. Savart hat auf diese Lamellen aufmerksam gemacht in zwei schönen Abhandlungen in den *Annales de chimie et physique* (1833) T. LIV, p. 55 und T. LV, p. 257. ¹⁾

In der ersteren studirt dieser berühmte Physiker speciell die Phänomene, welche sich bilden, wenn der continuirliche Theil eines aus einer kreisrunden Oeffnung von oben nach unten herabschiefsenden Flüssigkeitsstrahls senkrecht auf die Mitte einer kleinen starren Scheibe stößt. Unter diesen Umständen breitet sich die Flüssigkeit zu einer Hölle (*nappe*) oder Lamelle, aus, die, unter sonst gleichen Umständen, je nach der Geschwindigkeit des Ausflusses, verschiedene Formen besitzt. Unter einer mäßigen Belastung breitet sich die auf die Scheibe stoßende Flüssigkeit ringsum zu einer vollkommen ebenen Lamelle aus, welche die Gestalt einer umgekehrten großen Schale hat, deren freier, schwach gezahnter Rand eine große Anzahl von Tröpfchen fortsetzt, die von den Hervorragungen der Zahnung ausgehen. Wenn die Belastung abnimmt, krümmt sich die Lamelle immer mehr, und endlich schließt sie sich unten.

In der zweiten Abhandlung beschäftigt sich Savart mit dem Effect des gegenseitigen Stosses der continuirlichen Theile zweier Flüssigkeitsstrahlen, die in Richtungen, welche im Punkte des Zusammentreffens genau entgegengesetzt

1) Auch diese Ann. Bd. 29, S. 353 u. 356 und Bd. 33, S. 451 u. 520.

sind, aus kreisrunden Oeffnungen fortschießen. Unter gleichen Belastungen und bei gleichen Oeffnungen breitet sich die Flüssigkeit zu einer Scheibe aus, deren Ebene winkelrecht ist, zur gemeinschaftlichen Tangente an den Axen beider Strahlen. Für eine mäfsige gemeinschaftliche Belastung ist die flüssige Scheibe umgeben von einem kleinen Wulst, aus welchem eine Unzahl von Tröpfchen entweicht.

Diese Beobachtungen führen Savart im Falle mäfsiger Belastungen zu den beiden Gesetzen: Bei gleichen Oeffnungen ist der Durchmesser der Hülle (*nappe*) nahezu proportional der einfachen Belastung; und bei gleicher Belastung ist sie beinahe proportional dem Flächenraum der Oeffnung.

Er zeigt darauf, dafs bei ungleichen Oeffnungen und bei einer beträchtlichen gemeinsamen Belastung die Lamelle konisch ist, und dafs diese Lamelle, wenn die Belastung hinreichend abnimmt, sich an ihrer Basis zusammenzieht und endlich schliesst.

Die Schliessung dieser Lamellen und der der ersten Abhandlung schreibt Savart einer Molecular-Attraction zu, begnügt sich aber mit dieser flüchtigen Idee. Ich erkläre die Thatsachen in genauerer Weise durch folgende Betrachtung: Wenn eine flüssige Lamelle gekrümmt ist und ihre beiden Hauptkrümmungen nicht von entgegengesetztem Sinne sind, übt jedes ihrer Elemente, wie ich in meiner fünften Reihe gezeigt habe, einen gegen die Concavität gerichteten winkelrechten Druck aus. Es ist dieser Druck, welcher, wenn die Fortschleuderungs-Geschwindigkeit hinreichend geschwächt worden, die Meridian-Krümmung der besagten Lamellen vergrößert, bis dieselben sich vollständig schliessen.

Zur Vervollständigung der Theorie erübrigt noch zu erklären: Die Begränzung der nicht geschlossenen Lamellen und die Bildung der aus ihren Rändern entweichenden Tröpfchen.

Hr. Hagen, welcher die hauptsächlichsten Versuche der

zweiten Abhandlung wiederholt und abgeändert hat,¹⁾ giebt in Betreff der Begränzung eine Theorie, welche richtig zu seyn scheint, und zu den beiden oben genannten Gesetzen führt. Was die Entstehung der Tropfen betrifft, so bekennt dieser Physiker, daß er für sie keine befriedigende Erklärung habe, und das mußte so seyn, weil das Phänomen von einem in meiner zweiten Reihe aufgestellten Princip abhängt, welches Hr. Hagen noch nicht kennen konnte. Folgendes ist, ich bin des gewiß, die richtige Erklärung der Tropfenbildung.

Betrachten wir, was unmittelbar an der Mündung beider Oeffnungen vorgeht, während die flüssige Scheibe im Durchmesser wächst. Diese Scheibe bildet eine Umdrehungsfigur, deren Meridianschnitt offenbar an ihrem Aequator, d. h. am Ende der Hülle (*nappe*) selbst, eine sehr starke Krümmung darbietet. Diese starke Krümmung bedingt nun nothwendig einen sehr kräftigen Capillardruck in Richtung des Radius der Scheibe und im entgegengesetzten Sinn der Bewegung; am Rande der Scheibe ist also die Flüssigkeit von zwei entgegengesetzten Kräften ergriffen, von denen die eine vom Mittelpunkt abstrebt und die andere ihm zustrebt, und daraus muß eine seitliche Verschiebung der Flüssigkeit hervorgehen; mit andern Worten: während die Scheibe sich entwickelt, muß ihrem ganzen Umfang entlang die abgestoßene Flüssigkeit einen Wulst bilden. Da nun dieser Wulst die Gestalt einer Art von ringförmigem Cylinder besitzt, so bildet er, nach dem in meiner zweiten Abhandlung Gesagten, eine instabile Figur, und muß sich also nothwendig während seiner Entwicklung in isolirte Massen auflösen. Ueberdies kann der Wulst, vermöge der Trägheit seiner gesammten Masse, seine Geschwindigkeit nicht vollständig zu gleicher Zeit mit dem Theil der Lamelle verlieren, an welchem er unmittelbar haftet; die kleinen Massen, in welche er verwandelt ist, werden sich also von dem Umfang der Lamellen trennen und mit dem erlangten kleinen Ueberschuß von Geschwindigkeit fort-

1) Abhandl. d. Berlin. Akad. für 1845 und diese Ann. Bd. 78, S. 451.

diese Portion nicht die Stabilitätsgränze überschreite, falls die gegebene Fläche solche Gränzen hat. Man gebe einem Eisendraht genau die Gestalt der oben erwähnten geschlossenen Linie, oxydire ihn ein wenig mit verdünnter Salpetersäure, tauche ihn ganz in die Glycerinflüssigkeit und ziehe ihn heraus; dann wird er eingenommen seyn von einer Lamelle, welche die besagte Portion der Fläche repräsentirt. Natürlich muß die Drahtfigur mit einem Ansatz versehen seyn, mittelst dessen man sie halten kann.

Die Ebene z. B. ist eine Fläche von nullgleicher Mittelkrümmung und irgend eine auf ihr gezogene geschlossene Linie begränzt eine bestimmte Portion dieser Ebene. Krümmt man nun einen schwach oxydirten Eisendraht nach einer willkürlichen ebenen, aber geschlossenen Figur, taucht ihn in Glycerinflüssigkeit und zieht ihn heraus, so nimmt er immer eine ebene Lamelle mit sich. Ebenso, wenn man sich auf einer zwischen zwei kreisrunden Basen gelegenen Catenoide eine Figur, gebildet aus zwei gegenüberliegenden Meridianbögen und den halben Circumferenzen der beiden Basen, gezogen denkt, und nimmt diese beiden Halb-Circumferenzen auf derselben Seite der Ebene, welche die beiden Meridianbögen enthält, so giebt diese Figur, construiert von Eisendraht und getaucht in Glycerinflüssigkeit, eine Lamelle, welche die entsprechende Portion der Catenoide repräsentirt.

So stellt man, wie durch Zauber, Flächen dar, die meistens sehr sonderbar sind. Die einzige Schwierigkeit besteht in der Auswahl der geschlossenen Linie und in der genauen Bestimmung ihrer Gestalt. Man gelangt aber immer leicht dahin, wenn man entweder die Gleichung oder die geometrische Erzeugung der Fläche kennt. In einer späteren Reihe werde ich neue Beispiele von diesen Verwirklichungen kennen lehren.

VI. *Beiträge zur Kenntniss des Bleikammerprocesses; von Rudolph Weber.*

Bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure findet bekanntlich ein erheblicher Verlust an Salpetersäure statt. Man bezeichnet als die wesentlichste Ursache dieses Verlustes die Fortführung der salpetrigen Dämpfe durch die ausgenutzten Kammergase. Die Menge dieser den Sauerstoff der Kammer-Atmosphäre an die schweflige Säure übertragenden Produkte darf, wie es die Praxis ergibt, eine gewisse Gränze nicht unterschreiten, weil bei Anwesenheit zu geringer Quantitäten erfahrungsmässig Verluste an schwefliger Säure stattfinden und weil erfahrungsmässig in diesem Falle der Consum an Salpetersäure sogar grösser ist als bei normalem Gange der Kammer. Ein gewisser Gehalt an salpetrigen Dämpfen, welcher an der Färbung der die Kammer verlassenden, eventuell in den Condensator strömenden Gase erkannt wird, ist bei normalem Gange der Bleikammer unvermeidlich. Bei den Bleikammern, welche nicht mit Condensatoren versehen sind, beobachtet man stets das Entweichen reichlicher Mengen brauner Dämpfe, selbst wenn in die Hinterkammer viel Wasserdampf geführt und daselbst eine nur sehr schwache Säure erzeugt wird.

Kleiner ist der Aufgang an Salpetersäure bei Systemen, welche mit Gay-Lussac'schen Condensatoren verbunden sind; der Augenschein lehrt schon, dass ein grosser Theil der braunen Dämpfe den abströmenden Kammergasen entzogen wird. Dennoch findet ein verhältnissmässig bedeutender Consum an Salpetersäure statt. Diese Thatsache, sowie namentlich der Umstand, dass die Kammern bei Unterschreitung eines gewissen Quantum von Salpetersäure und bei zu niederer Temperatur unvortheilhaft, auch bezüglich des Consums an Salpetersäure arbeiten, deuten darauf hin, dass unter gewissen Bedingungen aus den sal-

petrigen Gasen die Bildung von Stickstoffverbindungen stattfindet, welche sich in Berührung mit atmosphärischer Luft nicht höher oxydiren, die also zur Uebertragung des Sauerstoffs an die schweflige Säure untauglich sind.

Vor längerer Zeit hat Pelouze¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß bei Sauerstoff-Mangel in der Kammer-Atmosphäre durch feuchte schweflige Säure eine Reduktion des Stickoxydgases zu Stickoxydulgas eintreten und dadurch ein Verlust an Salpetersäure herbeigeführt werden könne. Nach seiner Angabe verdichtet sich innerhalb weniger Stunden ein Gasgemisch von 2 Vol. Stickoxydgas und 1 Vol. schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser zu 1 Vol. Stickoxydulgas. Mit Rücksicht auf diese Angabe ist empfohlen worden, den Luftwechsel in der Kammer stets der Art eintreten zu lassen, daß niemals eine vollständige Verzehrung des Sauerstoffs stattfindet, und die Einwirkung der feuchten schwefligen Säure auf Stickoxydgas vermieden wird.

Bei der Wiederholung der von Pelouze beschriebenen Versuche habe ich nicht beobachtet, daß das Stickoxyd durch schweflige Säure in so kurzer Zeit, als es angegeben ist, zersetzt wird. Eine Einwirkung der Gase zeigt sich vielmehr erst nach längerer Zeit. Ueber dieses für die Technik der Schwefelsäure in Betracht kommende Verhalten der gedachten Gase habe ich folgende Beobachtungen angestellt:

In einer getheilten Glocke wurden über Quecksilber 150^{ccm} gewaschenes Stickoxyd, 74^{ccm} schweflige Säure aufgefangen und 3^{ccm} Wasser in das Gasgemisch gebracht. Durch Schütteln wurden die innern Glaswände mit dem Wasser benetzt. Nach Verlauf von 24 Stunden betrug das Gasvolumen 170^{ccm}. Nach 4 Tagen 150^{ccm}. Nach 10 Tagen 130^{ccm}. Am 10. Tage wurden noch 3^{ccm} Wasser zugefügt. Das Volumen verminderte sich und betrug nach Verlauf von 3 Tagen 110^{ccm}. Beim Schütteln des Gases mit ungesäuerter Eisenvitriollösung trat eine Schwärzung

1) *Ann. Chim. et Phys.* T. 60, p. 162.

der Flüssigkeit und eine Reduction des Gas-Volumens auf 60^{cm} ein. In dem zurückgebliebenen Gase entflamte ein glimmender Span und es verhielt sich wie Stickoxydul. Der beschriebene Versuch wurde mit demselben Erfolge wiederholt. Die Temperatur des Zimmers betrug circa 18° R.

Eine Erwärmung des Gasmisches auf die mittlere Temperatur der Bleikammer bewirkte keine rapide Reaction der Gase. Desgleichen beschleunigte die Gegenwart von Barytsalzen die Bildung der Schwefelsäure hier nicht; denn die Verminderung des Gasvolumens erfolgte in nicht kürzerer Zeit, als eine verdünnte Lösung von Chlorbarium, statt des Wassers, in das Gasmisch gebracht wurde.

Rascher erfolgt dagegen die Einwirkung der schwefligen Säure auf das Stickoxydgas, wenn letzteres in einer Eisenvitriol enthaltenden Flüssigkeit aufgelöst ist. Die dunkel gefärbte Lösung dieses Gases wird bald hell, wenn man sie mit einer gesättigten, wässerigen Auflösung von schwefliger Säure vermischt, wobei gelindes Erwärmen noch den Proceß beschleunigt.

Da die Einwirkung der feuchten schwefligen Säure auf Stickoxydgas so langsam vor sich geht, so ist es nicht wahrscheinlich, daß durch diese Reaction die Zerstörung erheblicher Mengen von Stickoxyd in der Bleikammer stattfindet, zumal da in der Praxis die vollständige Entziehung des Sauerstoffs der Kammerluft bekanntlich niemals erfolgt. Die Analysen der abziehenden Gase weisen stets noch einen erheblichen Gehalt von freiem Sauerstoff nach.

Die im Folgenden beschriebenen Thatsachen weisen darauf hin, daß in der Bleikammer unter gewissen Bedingungen durch die anormale Zersetzung der salpetrigen Säure durch schweflige Säure erhebliche Verluste stattfinden können. Die salpetrige Säure wird nämlich bei Ueberschuß von Wasser durch schweflige Säure leicht zu Stickoxydulgas reducirt. Zu dieser Thatsache leitete die Beobachtung, daß die Quantität von Schwefelsäure, welche eine gewisse Menge mit vielem Wasser verdünnter rauchender

Salpetersäure beim Vermischen mit wässriger schwefliger Säure erzeugte, fast doppelt so groß gefunden wurde, als sie hätte ausfallen müssen, wenn diese Säure zu Stickoxydgas reducirt worden wäre.

Zur Prüfung des Verhaltens der salpetrigen Säure zu wässriger schwefliger Säure wurde die Quantität der Schwefelsäure bestimmt, welche eine genau ermittelte Menge salpetriger Säure durch Einwirkung auf schweflige Säure erzeugt. Es wurde nämlich eine gewogene Menge von sorgfältig getrocknetem salpetrigsaurem Silberoxyd in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Chlornatrium zersetzt und das in einem Kölbchen gesammelte verdünnte Filtrat mit Salzsäure angesäuert, dann mit einer frisch bereiteten Auflösung von schwefliger Säure und mit Chlorbariumlösung vermischt, die Luft durch Kohlensäure verdrängt und sodann der Kolben dicht verstopft. Am folgenden Tage wurde die klare Flüssigkeit abpipettirt und der Niederschlag in bekannter Weise behandelt. Es ergaben sich folgende Resultate;

Salpetrigs. Silberoxyd.	Schwefels. Baryt.	Schwefelsäure.	
0,917	1,340	0,460	0,238
0,818	1,100	0,378	0,212
0,722	1,120	0,385	0,187
0,760	1,152	0,396	0,197
0,992	1,383	0,475	0,257

Die in der letzten Columne (ohne Ueberschrift) enthaltenen Zahlen stellen die Mengen von Schwefelsäure dar, welche unter der Annahme berechnet worden sind, daß die salpetrige Säure $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehalts übertragen hat, also zu Stickoxydgas reducirt worden ist;



Da die durch den Versuch gefundenen Werthe fast doppelt so groß als die berechneten sind, so muß die salpetrige Säure nahezu $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffs abgegeben haben, also größtentheils zu Stickoxydulgas reducirt worden seyn.

Die Reinheit des Silbersalzes wurde durch Ermittlung des Silberrückstandes beim Glühen geprüft. Es hinter-

liefsen 0,806 des Salzes 0,566 Silber. Die Rechnung ergibt 0,5652.

Obgleich diese Versuche die in Rede stehende Reaction aufser Zweifel setzen, so erschien es doch von Interesse, das hierbei gebildete Gas aufzufangen und zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde eine in einem Kölbchen befindliche Auflösung von salpetrigsaurem Kali unter Abkühlung mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt und zu der stark sauren Lösung eine überschüssige Menge wässriger schwefliger Säure gefügt. Bei Zusatz der letzteren Flüssigkeit findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Gasentwicklung statt. Das durch Erwärmen des Kolbens ausgetriebene Gas wird über warmem Wasser aufgefangen und von der beigemischten schwefligen Säure durch Schütteln mit Wasser befreit. Es zeigt dann die Eigenschaften des Stickoxyduls. Ein glimmender Span entzündet darin. Stickoxydgas tritt hierbei nicht auf, wenn Wasser und schweflige Säure im Ueberschusse vorhanden sind.

Die Bildung von Stickoxydul findet bei der in Rede stehenden Reaction statt, wenn salpetrige Säure auf schweflige Säure bei Gegenwart von vielem Wasser einwirkt. Wenn aber statt des Wassers verdünnte Schwefelsäure mit schwefliger Säure und salpetrigen Dämpfen zusammentrifft, so wird vorwiegend Stickoxydgas erzeugt. Das Stickoxyd entsteht auch aus Wasser, schwefliger Säure und salpetrigen Dämpfen, wenn die Menge des Wassers gering ist und der Quantität nach zu den salpetrigen Gasen in dem Verhältnisse steht, welches bei normalem Gange in der Bleikammer vorhanden ist. Wenn die Auflösung des salpetrigsauren Kali's in sehr grossem Ueberschusse mit Schwefelsäure versetzt und in die stark saure Lösung gasförmige schweflige Säure geleitet wird, so entweicht reichlich Stickoxydgas. Dasselbe Gas entsteht, wenn man die Auflösung der Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure, von der Dichte der Kammerlösung, mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt.

Zur Veranschaulichung der verschiedenen Reactionen, welche eintreten, wenn schweflige Säure und salpetrige Dämpfe mit überschüssigem Wasser oder mit wasserhaltiger, verdünnter Schwefelsäure zusammentreffen, sind folgende Versuche geeignet:

In einem Glaskolben von circa 1 Liter Inhalt leitet man die durch Erhitzen von Bleisalpeter (in einem Retörtchen) erzeugten braunen Dämpfe, giefst dann mittelst eines langen Trichterrohres, welches den Boden des Kolbens berührt, circa 50^{cem} einer Auflösung von wässriger schwefliger Säure in den Kolben und verschließt denselben mit einem Kork. Hierauf schüttelt man den Kolben tüchtig. Die über der Flüssigkeit befindliche Luft verliert bald ihre braune Färbung. Oeffnet man dann den Kolben und bläst mittelst eines Glasrohres etwas Luft in denselben, so tritt keine Bräunung ein, wenn, wie vorausgesetzt wird, die Flüssigkeit eine solche Menge schwefliger Säure enthielt, daß dieselbe hierbei nicht vollständig in Schwefelsäure übergeführt worden, sondern eine kleine Menge freier schwefliger Säure unverändert geblieben ist. Bei dem Gegenversuche giefst man in den salpetrige Dämpfe enthaltenden Kolben 50^{cem} Schwefelsäure von circa 1,40 sp. G., welche Säure mit schwefligsaurem Gase vorher gesättigt ist. Durch Schütteln des Kolbens entfärbt sich die Luft in demselben gleichfalls, wohingegen sie sich wieder beim Lösen des Korkes und beim Einblasen frischer Luft bräunt. Durch Zufügen neuer Mengen schweflige Säure enthaltender Schwefelsäure kann man wieder eine Entfärbung erzielen; durch Zuführung von Luft eine Regenerirung des braunen Dampfes herbeiführen. Bei dem ersten Versuche wird aus den salpetrigen Dämpfen Stickoxydul gebildet; beim zweiten Versuche entsteht, wie bei dem normalen Gange der Kammer, Stickoxydgas.

Auch die Salpetersäure wird unter gewissen Bedingungen, wenn auch schwieriger als die salpetrige Säure, durch schweflige Säure zu Stickoxydulgas reducirt. Dieser Proceß findet statt, wenn letztere Säure auf sehr verdünnte

Salpetersäure in der Wärme einwirkt. Um die in Rede stehende Zersetzung herbeizuführen, vermische man 1 Vol. reine Salpetersäure (zweites Hydrat) mit circa 5 Vol. Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist, bringe das Gemisch in einen mit Gasrohr versehenen Kolben und erhitze die Flüssigkeit anfangs gelinde, später bis zum Sieden. Das zuerst sich entwickelnde Gas besteht größtentheils aus schwefliger Säure; es wird von dem warmen Sperrwasser fast vollständig absorbiert. Die bei höherer Temperatur, schliesslich beim Sieden, entwickelten Gase enthalten Stickoxydul. Um dieses Gas von dem hierbei meistens entwickelten Stickoxydgase zu befreien, schüttelt man dasselbe mit einer angesäuerten Lösung von Eisenvitriol. Das von Stickoxyd gereinigte Gas zeigt das Verhalten des Stickoxyduls. Ein glimmender Span entzündet in demselben.

Ist die Salpetersäure mit weniger Wasser in Berührung, als eben angeführt, so bildet sich bei einer gewissen Temperatur aus dem Gemische plötzlich viel Stickoxydgas. Diese Säure bildet in Berührung mit schwefliger Säure entschieden schwieriger Stickoxydul, als die salpetrige Säure, und sie giebt, wie früher erörtert,¹⁾ ungleich weniger leicht Sauerstoff an schweflige Säure als die niederen Säuren des Stickstoffs ab. In der Kälte, in verdünntem Zustande, wird sie nur sehr schwer zersetzt, während selbst sehr verdünnte Lösungen von salpetriger Säure rasch desoxydirt werden.

Gemische von Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure werden von schwefliger Säure unter Bildung von Stickoxydgas leicht zerlegt, selbst wenn die Schwefelsäure nur die Dichte 1,34 hat. Dieser Umstand ist für den Bleikammerproceß deshalb von Interesse, weil die verdünnte Schwefelsäure in der Kammer die normale Zersetzung der dort vorhandenen Salpetersäure durch die überschüssige schweflige Säure bedingt.

Aus den Gemischen von Salpetersäure und verdünnter

1) Pogg. Ann. Bd. 127, S. 543.

Schwefelsäure wird erstere durch schweflige Säure beseitigt. Besitzt aber die Schwefelsäure die Concentration des ersten Hydrates (SO_2, HO), so ist der Vorgang ein wesentlich anderer. Die Salpetersäure wird dann nämlich nur zu salpetriger Säure reducirt, und diese geht eine in der starken Schwefelsäure sich lösende Verbindung ein, in welcher sie der weitem Einwirkung der schwefligen Säure widersteht. Durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Gemisch aus engl. Schwefelsäure und circa 10 Proc. starker Salpetersäure, welches in einer geräumigen, verschließbaren Flasche sich befindet, erzeugen sich, wenn die gesättigte Flüssigkeit circa 24 Stunden steht, an den Wandungen krystallinische Absätze, unzweifelhaft die bekannten Bleikammerkrystalle. Wird, nachdem die Krystallmasse in der Säure gelöst ist, durch die Flüssigkeit wieder trockene schweflige Säure geleitet, und die Flasche dann kühl gestellt, so erscheint am folgenden Tage die Säure intensiv violett gefärbt und behält diese Farbe, wenn sie in einer dicht verschlossenen Flasche unter einer Atmosphäre von schwefliger Säure aufbewahrt wird. In dieser violetten Flüssigkeit ist eine erhebliche Menge schwefliger Säure gelöst, welche letztere entweicht, sobald man die Flüssigkeit unter die Luftpumpe bringt; gleichzeitig verschwindet hierbei die charakteristische Färbung. Desgleichen wird durch Erwärmen die Färbung der in einer dicht verschlossenen Flasche enthaltenen Flüssigkeit verringert; die Färbung kehrt beim Erkalten wieder zurück. Die Flüssigkeit hingegen wird dauernd entfärbt, wenn man sie mit Salpetersäure vermischt, sie mit Wasser stark verdünnt, oder an der Luft stehen läßt.

Die unter der Luftpumpe in Folge der Abgabe der größten Menge schwefliger Säure entfärbte Flüssigkeit enthält reichlich salpetrige Säure. Aus Jodkalium scheidet sie viel Jod aus, wenn man dieses Salz in die mit Wasser zuvor sehr verdünnte Säure einträgt. Es befindet sich also in dieser gefärbten Flüssigkeit eine salpetrige Säure enthaltende Verbindung und außerdem freie schweflige Säure.

Nur dieses Factum constatiren obige Versuche; über die Natur des farbigen Körpers geben sie keinen weiteren Aufschluss.

Die vorstehend beschriebenen Versuche weisen darauf hin, daß bei der Fabrikation der Schwefelsäure Verluste an Salpetersäure nicht nur durch Entweichen von Stickoxyd oder salpetriger Säure entstehen, sondern auch in der Bildung von Stickoxydulgas beruhen können. Die für die Erzeugung dieses Gases günstigen Bedingungen können durch einen falsch geleiteten Betrieb herbeigeführt werden; aber selbst bei normalem Gange der Kammer sind sie nicht vollständig auszuschließen.

Wird bei dem Betriebe der Bleikammer Salpetersäure in nicht genügender Menge angewendet, und die Temperatur der Hauptkammer sinkt, so wird erfahrungsmäßig wenig Schwefelsäure erzeugt und verhältnißmäßig viel Salpetersäure aufgewendet. Die Kammer arbeitet unvortheilhaft. In diesem Falle wird höchst wahrscheinlich viel salpetrige Säure durch Berühren mit dem fein zertheilten condensirten Wasser und der überschüssigen schwefligen Säure in Stickoxydul übergeführt. Giebt man dann mehr Salpetersäure, steigert die Temperatur der Haupt-Kammer, so wird (bei derselben Wassermenge) mehr Schwefelsäure gebildet, dadurch der Ueberschuß des Wassers gebunden und der Umstand beseitigt, welcher die anormale Zersetzung der salpetrigen Säure, resp. die Erzeugung des Stickoxyduls veranlaßt hat. Das Verhältniß der Mengen von Wasser und salpetriger Säure wird ein derartiges, daß nur Stickoxydgas als Zersetzungsprodukt der salpetrigen Säure auftritt.

Aus den oben erörterten Thatsachen erklärt sich auch leicht die von den Fabrikanten mehrfach gemachte Beobachtung, daß eine neue Bleikammer sich leichter in normalen Betrieb setzen läßt, wenn über den Boden derselben Schwefelsäure, nicht Wasser ausgegossen wird. Ein großer Theil der in den Kammergasen enthaltenen salpetrigen Dämpfe wird nämlich bei Berührung mit dem kalten

Wasser durch schweflige Säure unter Bildung von Stickoxydul zersetzt. Dieser anormale Prozeß, welcher natürlich Verluste an Salpetersäure herbeiführt, wird so lange dauern, bis am Boden der Kammer eine hinreichend starke Schwefelsäure sich angesammelt hat, welche nach dem oben S. 282 beschriebenen Versuche bei Berührung mit salpetrigen Dämpfen und schwefliger Säure die Bildung von Stickoxyd veranlaßt.

Auch bei normalem Betriebe sind die Bedingungen für die Bildung von Stickoxydul nicht vollständig auszuschließen. Es ist dagegen sehr wahrscheinlich, daß in der Nähe der Dampfausströmungsöffnungen, woselbst die Dämpfe in ein Aggregat fein zertheilter Wasserpartikel übergegangen sind, also in den sehr feuchten Theilen des Kammerraums, die Bildung von Stickoxydul durch die Reaction der schwefligen Säure auf salpetrige Dämpfe bei Ueberschuß an Wasser stattfindet.

Die Annahme, daß durch die Reaction der schwefligen Säure auf Stickoxyd in der Bleikammer wesentliche Verluste entstehen, erscheint nach den oben beschriebenen Versuchen nicht begründet. Bei dem Betriebe der Bleikammer wird der Sauerstoff der Luft niemals der Art ausgenutzt, daß die Kammergase freies Stickoxyd enthalten, weil erfahrungsmäßig namhafte Verluste an schwefliger Säure eintreten, sobald es in der Kammer an oxydirenden Dämpfen fehlt. Selbst in der von der Eintrittsöffnung der gemischten Gase am entferntesten belegenen Partie des Kammerraumes, in der Hinterkammer, ist bei geregelter Betriebe wenn auch kein sehr großer Ueberschuß, so doch stets eine zur Oxydation des Stickoxyds ausreichende Menge von Sauerstoff vorhanden; denn in der sogenannten Laterne erscheinen die Kammergase vor Vermischung mit der Luft, vor dem Austritte aus der letzten Kammer intensiv gefärbt. Von den in diesem Raume im Ueberschuß vorhandenen salpetrigen Dämpfen nimmt die daselbst gebildete Schwefelsäure oft reichliche Mengen auf. Eine derartige Säure scheidet, wie ich beobachtet habe, erhebliche

Mengen Jod aus Jodkalium ab, wenn man das Salz in die mit einem grossen Ueberschuss von Wasser vermischte Säure einträgt. Durch schweflige Säure wird daraus die salpetrige Säure schnell beseitigt.

Die Gelegenheit, Beobachtungen an einem im Betriebe befindlichen Kammersysteme anzustellen, verdanke ich der Güte des Herrn Commerzien-Rath Kunheim in Berlin, welcher mir stets freundlichst den Zutritt zu seinen Anlagen gewährt und durch seinen Rath mich unterstützt hat.

VII. Ueber Influenzmaschinen für hohe Dichtigkeit mit festen influenzirenden Flächen; von W. Holtz.

Jemehr eine Influenzmaschine auf den quantitativen Effect berechnet ist, um so weniger wird sich dieselbe für den intensiven eignen. Denn der erstere wächst mit der Zahl der influenzirenden Flächen, während sich der letztere gleichzeitig in demselben Maasse verringert. Ich wies schon am Schluss meiner ersten Abhandlung darauf hin, dass, um eine hohe Dichtigkeit zu erreichen, womöglich nur eine Belegung und zwei Conductoren auf ein größeres Scheibenpaar zu vertheilen und dieses, da es für sich allein keine selbstständig elektromotorische Kraft hat, mit einem kleineren Apparate zu verbinden sey. Zugleich erwähnte ich, dass ich auf diese Weise bereits eine Schlagweite von 9" erhalten, und noch mit der Construction solcher zusammengesetzten Maschinen beschäftigt sey. Ich habe mich seitdem wiederholt mit Maschinen für hohe Dichtigkeit beschäftigt und gefunden, dass sich dieselben auf sehr verschiedene Weise construiren lassen. Alle nachfolgenden stimmen nun darin überein, dass der Conductor, an dem eine hohe Dichtigkeit erreicht werden soll, einem größeren Ausschnitt der

festen Scheibe gegenübersteht, damit die rotirende, von dem Einfluß der letzteren befreit, schon aus der Ferne auf ihn ihre Wirkung übt, und daß man denselben, ohne die Thätigkeit der Maschine zu stören, nach Belieben isoliren oder ableiten kann. Sie unterscheiden sich indessen darin, daß bei manchen nur ein, bei andern zwei solcher Conductoren oder Pole, wie ich sie nennen will, vorhanden sind, und da dieser Unterschied wesentlich ist, so mögen hiernach zwei Gruppen gebildet und diese getrennt von einander behandelt werden. Eine weitere Trennung wird sich aus der Zahl der mit einander combinirten Scheibenpaare ergeben.

Die Construction im Allgemeinen.

Die Construction, welche ich für die Mehrzahl der vorstehenden Apparate empfehle, ist in Fig. 4, Taf. VI der Hauptsache nach veranschaulicht. Dieselbe weicht besonders darin von dem Bau früherer Apparate ab, daß sich die rotirende Scheibe auf einer Hülse um einen einseitig befestigten Zapfen dreht. Dieser Zapfen wird von zwei Ständern gehalten, welche, in geringer Entfernung von einander, nahe dem Rande einer ovalen Holzplatte stehen, und bei etwa 1" Dicke die genügende Breite haben, um bei der schnellen Rotation der Scheibe ein Schwanken des Zapfens zu verhüten. Ihre Breite und ihre Entfernung von einander wird daher bei Scheiben verschiedener Größe ein wenig verschieden seyn. Die Hülse ist aus Metall, aber von Kammassse umgeben, und trägt an ihrem einen Ende die Fassung der Scheibe, welche zugleich die vordere Fläche des Zapfens verdeckt; an ihrem andern sitzt ein kleines Schnurrad, welches mit einem größeren, das durch eine Kurbel bewegt wird, in Verbindung steht. Der Zapfen ist übrigens so lang, daß sich die Scheibe in der Mitte des Apparats befindet. Die feste Scheibe ruht auf einer Platte aus Kammassse; sie wird außerdem in zwei Punkten, welche in gleicher Höhe mit ihrem Mittelpunkte liegen, durch Glassäulen, welche in Kugeln aus Kammassse en-

digen, gehalten. Diese Glassäulen sind in der Holzplatte ein wenig verstellbar, um der Scheibe leicht die entsprechende Lage zu geben. Vor den Scheiben, und so weit wie die beiden Ständer von diesen entfernt, sehen wir in senkrechter Stellung ein Glasrohr, auf welchem zwei größere Metallkugeln sitzen. In den letzteren sind die beiden Conductoren befestigt, von denen einer dem Ausschnitt, der andere der Belegung der festen Scheibe gegenübersteht. Zur Verstärkung der Funken kann in jenes Glasrohr nach Belieben ein anderes, welches oben geschlossen und im Innern in entsprechender Weise mit Metall belegt ist, gesteckt werden. Will man eine Glassäule zum Träger der beiden Conductoren benutzen, so muß die eine Kugel an dem äußersten Ende befestigt, und auf diese für den beabsichtigten Zweck ein längeres Rohr aus Pappe, das ebenfalls theilweise mit Metall zu belegen ist, gesetzt werden. In allen Fällen werden aufser den zwei erwähnten Conductoren noch andere, die indessen meistens mit dem Erdboden zu verbinden sind, gebraucht. Man kann dieselben auf beliebige Weise, sey es mit einander verbunden, sey es von einander getrennt, auf der Holzplatte befestigen.

Bei kleineren Apparaten können die Ständer, welche den Zapfen tragen, aus Holz seyn. Bei größeren muß, um das Ueberschlagen von Funken nach diesem zu verhüten, derselbe zunächst in einem massiven Stück aus Kammmasse und dieses erst in den betreffenden Holzständern befestigt werden. In solchen Fällen aber, wo eine hohe intensive Leistungsfähigkeit zu erwarten steht, würde die Isolirung des Zapfens allein nicht genügen, wenn man nicht gleichzeitig das Ueberschlagen von Funken nach den Ständern selbst vermeiden kann. Man könnte diese alsdann durch Glassäulen, welche die genügende Stärke haben müßten, ersetzen, und zwar würde der hintere am besten durch eine, der vordere durch zwei, welche durch ein Querstück zu verbinden wären, vertreten seyn. Allein bequemer wäre es in solchen Fällen, die Ständer ganz aus Kammmasse zu wählen, auch würde dies nicht wesentlich theurer und zu-

gleich noch aus einem andern Grunde zu empfehlen seyn. Zu einzelnen Apparaten nämlich gehört noch ein kleineres Scheibenpaar, von dem die eine Scheibe gleichfalls rotiren soll. Da es ferner wünschenswerth, daß die Scheibenpaar dem Größeren nicht zu fern, aber doch hinreichend vor der an dem oberen Ausschnitt frei werdenden Elektrizität geschützt sey, so ist es am geeignetsten, dasselbe unterhalb der Axe des größeren und zwar so zu befestigen, daß ein und dieselbe Schnur beide Schnurräder zieht. Man läßt daher am Besten den Zapfen gleichfalls an einem der Ständer sitzen, was bei einer Glassäule wieder mit größeren Umständen verknüpft wäre.

Die Scheiben sind der bessern Isolationsfähigkeit wegen in jedem Falle aus Fensterglas und zwar aus solchem, welches einen grünlichen Stich hat, zu wählen. Ich habe die Erfahrung, welche Hr. Prof. Töpler an Scheiben verschiedener Färbung gemacht hat, in allen Fällen bestätigt gefunden und muß ebenfalls eine bläuliche Färbung als entschieden nachtheilig bezeichnen. Was die Dicke der Scheiben betrifft, so ist es für die rotirende, wie ich schon wiederholt hervorgehoben habe, wesentlich, daß sie so dünn wie nur irgend möglich sey. Die feste dagegen kann ein wenig dicker seyn, und dieß ist auch ihrer größeren Zerbrechlichkeit wegen zu wünschen. Sie kann sogar selbst bei kleineren Apparaten eine Dicke von 1 bis $1\frac{1}{4}$ '' haben, ohne daß die Wirkung hierdurch beeinträchtigt würde. Mit der Größe der Ausschnitte wächst die Dichtigkeit der in ihrer Mitte befindlichen Conductoren. Sie dürfen nicht zu klein seyn, damit die für gewisse Combinationen nothwendige Verstärkung der Dichtigkeit überhaupt erreicht werden kann; aber sie dürfen auch nicht zu groß seyn, damit die Elektrizität nicht zu leicht nach der ungleichnamig elektrischen Belegung zurückströme. Kleinere Oeffnungen wie solche von 3'' Durchmesser und größere als solche, welche den dritten Theil der Scheibe umfassen, dürften daher im Allgemeinen nicht zu empfehlen seyn. Die Belegungen, welche aus dünnem Briefpapier zu wählen sind, müssen

eine mehr oder weniger abgerundete Form haben. Sie sind meistens nur auf der äußern Fläche der Scheibe zu befestigen, aber da, wo sie an einen Ausschnitt stoßen, kann man sie auch auf die innere Fläche, doch nicht ganz bis an den betreffenden Conductor hinüberführen. Durch diese Hinüberführung können wenigstens in manchen Fällen störende Stromumkehrungen vermieden werden. Die Scheiben sind sammt den Belegungen mit einem isolirenden Firniß zu überziehen, welcher von Zeit zu Zeit erneuert werden muß. Hierbei scheint es, als ob bei der rotirenden Scheibe wenigstens zuweilen eine vollständige Entfernung des früheren Ueberzuges die Wirkung erhöhe. Für diesen Zweck ist es am bequemsten die Scheibe auf kurze Zeit in eine flache, mit Alkohol gefüllte Schüssel zu legen.

Maschinen mit einem Pole.

Eine Influenzmaschine mit einem Pole ist in sofern der Elektrisirmaschine ähnlich, als sie zur Zeit nur die eine der beiden Elektricitäten liefert; aber sie unterscheidet sich von jener in sofern, als man an diesem Pole nach Belieben die eine wie die andere und annähernd von gleicher Dichtigkeit erhalten kann. Man wird zwar, um die Maschine in Thätigkeit zu setzen, meist eine bestimmte Belegung, nämlich die kleinste, weil diese die empfindlichste ist, elektrisiren müssen und hierzu oft nur eine Elektricitätsquelle bestimmten Vorzeichens zur Verfügung haben; allein man braucht hierauf nur eine beliebige Belegung ableitend zu berühren, um dem Strom leicht die entgegengesetzte Richtung zu geben. Denn indem wir die Elektricität von der äußeren Glasfläche entfernen, machen wir die ungleichnamige an der innern, welche sich hier allmählig ansammelt, frei, wodurch derselbe Effekt erreicht wird, als ob wir der festen Scheibe von vorneherein diese Elektricität mitgetheilt hätten.

I. Ein größeres Scheibenpaar. Fig. 5 zeigt einen Apparat, in welchem die vorliegende Aufgabe mit den ein-

fachsten Mitteln gelöst ist, obwohl derselbe theoretisch vielleicht einer der complicirtesten ist. Man muß sich die beiden mit $+$ bezeichneten Belegungen, wie es in der Zeichnung angedeutet ist, verbunden, und die drei untern Conductoren nach der Erde abgeleitet denken. Man übersieht, daß die rotirende Scheibe, mag nun der obere Conductor abgeleitet oder isolirt seyn, in jedem Falle mit negativer Elektricität an die untere Papierspitze treten muß. Im ersten Falle wird nämlich die negative Ladung, nachdem die Scheibe den Ausschnitt passirt hat, wieder gebunden werden und in diesem Zustande bis an die untere Oeffnung gelangen; im zweiten wird jene Ladung zwar an den obern Conductor verloren gehen; aber die Scheibe wird durch den folgenden von neuem negativ elektrisirt werden. Ich will an dieser Stelle bemerken, daß ich mir die Elektrisirung einer solchen Scheibe immer nur an der den Conductoren zugekehrten Seite denke, weil nur an dieser die beiden verbundenen Elektricitäten durch Ableitung der einen bleibend getrennt werden können. Gleichwohl wird eine solche Scheibe nun an beiden Seiten, nachdem sie dem bindenden Einfluß der festen entzogen ist, ein gleiches elektrisches Verhalten zeigen, da sich auch von der unelektrischen Seite durch Influenz der elektrisirten die gleichnamige Elektricität zu entfernen strebt. Auf diese Weise geschieht es, daß die Spitzen der Belegungen, wie wenn die Elektricität durch die Scheibe hindurchginge, geladen werden können. An dem vorstehenden Apparat zeigt es sich übrigens, daß die Belegungen der festen Scheibe, wenn sich der elektrische Druck auf eine längere Strecke fortpflanzen soll, eine größere Leitungsfähigkeit besitzen müssen. Die Wirkung ist nämlich eine höhere, wenn die beiden gleichnamigen Belegungen durch einen Staniolstreifen, als wenn sie durch einen Papierstreifen mit einander verbunden sind. Am geeignetsten ist es, diese Verbindung durch eine Metallschnur, welche in ein Glasrohr von hinreichender Länge eingeschlossen ist, herzustellen,

und dieß mag zugleich für die folgenden Apparate, insoweit sie eine ähnliche Einrichtung haben, gesagt seyn.

II. *Ein größeres Scheibenpaar mit einem kleinen.* Wenn wir von dem vorigen Apparat die eine der Belegungen trennen und sie auf ein zweites kleineres Scheibenpaar verlegen, so gewinnen wir eine Combination, welche in Fig 6 skizzirt und deren Wirkungsweise nach dem Obigen wohl ohne Weiteres verständlich ist. Die Papierspitzen sind hier durch Drähte vertreten, welche man an einer Säule aus Kammasse befestigen kann. Solche Leitungen, wie wir sie bei allen folgenden Apparaten wiederfinden, müssen sehr dick, und wo es nöthig ist, von Kammasse eingeschlossen seyn. Trotzdem sind an denselben, wie ohnehin an den Belegungen, mit denen sie verbunden sind, bei höherer Dichtigkeit größere elektrische Verluste nicht zu umgehen, und um diese genügend zu ersetzen wird es daher in den meisten Fällen zweckmäßig seyn, zur Aufnahme der Elektrizität eine größere Zahl von Spitzen zu verwenden. Andererseits dürfen diese Spitzen der festen Scheibe nicht zu nahe treten, wenn man nicht gleichzeitig an Dichtigkeit, was man an Quantität gewinnt, verlieren will. Bei diesem Apparat, wie bei dem vorigen, treten zuweilen unfreiwillige Stromumkehrungen ein, dadurch, daß sich die bogenförmige Belegung nach dem größeren Ausschnitt hin entladet, indem nun, grade wie wenn wir dieselbe ableitend berührt, die an der inneren Glasfläche angehäuften Elektrizität entgegengesetzten Vorzeichens frei wird. Solche Stromumkehrungen, welche auch bei anderen Apparaten stattfinden können, sind dadurch zu vermeiden, daß man eine kleine Leidener Flasche mit der betreffenden Belegung in Verbindung setzt, weil sich diese nun nach einem Isolator auf einmal nicht entladen kann. Dieß Mittel kann überall, so lange der Schließungsbogen geschlossen bleibt, oder so lange die den Belegungen gegenüber befindlichen Conductoren, wie hier, mit dem Erdboden in Verbindung stehen, mit Erfolg benutzt werden. Es gewährt zugleich den Vortheil, daß die Belegungen, auch wenn man die Scheibe

ruhen läßt, noch lange Zeit denselben elektrischen Zustand behalten.

III. *Ein größeres Scheibenpaar mit einem kleinen.* Wird noch eine Belegung von dem größeren Scheibenpaar auf das kleinere verlegt, so kann aus dem letzteren eine selbstständige Influenzmaschine gebildet werden. In Fig. 3 sehen wir diese Umwandlung vorgenommen und jener zugleich eine sehr einfache Form gegeben. Die Papierspitzen sind nämlich durch die Kanten der Belegungen selbst, was bei einer gewissen Schärfe derselben und einer gewissen Größe der Ausschnitte gestattet ist, vertreten. Die Conductoren sind mit einander und mit der Erde verbunden, weil hier der Ladungsstrom überhaupt nicht benutzt werden soll. Eine Maschine von dieser Form dürfte indessen nur bei guter Isolirung des Leitungsdrahts sowohl wie der mit ihm verbundenen Belegung zu empfehlen seyn, da sie mehr auf eine intensive als quantitative Wirkung berechnet ist; man muß anderen Falls die Form mit einem überzähligen Conductor, wie ich sie an einer andern Stelle ausführlicher beschrieben habe, wählen; aber es würde für den vorliegenden Zweck am geeignetsten seyn, die drei Conductoren, anstatt um $\frac{1}{2}$, um $\frac{1}{3}$ Umdrehung von einander zu trennen. Die Wirkungsweise des Ganzen dürfte im Uebrigen hinreichend verständlich seyn, um so mehr, als eine ähnliche Zusammenstellung auch von Hrn. Prof. Töppler schon ausführlicher behandelt ist.¹⁾ Ich will nur noch bemerken, daß man an diesem Apparat sowohl den unteren, wie den oberen Conductor zu Versuchen benutzen kann, wenn man jedesmal den anderen mit dem Erdboden verbindet, daß man an dem unteren aber bei etwas größerer quantitativer, doch nur eine sehr geringe intensive Wirkung erhält. Man möchte behaupten, daß die Schlagweite am untern im Allgemeinen der Dichtigkeit der freien, die Schlagweite am obern der Dichtigkeit der gebundenen Elektrizität der Belegung proportional sey, allein es werden hierbei doch noch andere Verhältnisse wie z. B. die

1) Pogg. Ann. Bd. 127, S. 177.

Größe und die leitende Beschaffenheit der Flächen eine wesentliche Rolle spielen.

Vergleichen wir die drei bisher beschriebenen Apparate, so finden wir, daß sie die Zahl der Conductoren und Belegungen mit einander gemein haben. Alle enthalten drei Belegungen und vier Conductoren, von denen einer isolirt ist, während drei abgeleitet sind. Beim zweiten aber finden wir nur zwei Belegungen und drei Conductoren, beim dritten nur eine Belegung und zwei Conductoren auf das größere Scheibenpaar verlegt, und daher wird, weil hier die entgegengesetzt elektrischen Stücke am weitesten zu entfernen sind, der letzte für hohe Dichtigkeit der geeignetste seyn. Der zweite aber ist von allen in sofern der rationellste, als in demselben nicht mehr Electricität erzeugt, als an seinem Pole verbraucht wird; während wir beim dritten auf dem kleinen Scheibenpaar und beim ersten überhaupt eine größere Verschwendung finden. Dieser Fall wird übrigens allgemein da eintreten, wo auf einer Scheibe ein Wechsel des Vorzeichens stattfindet, und man gleichzeitig die an diesem Wechsel theilhabenden Conductoren, wie hier, nicht weiter benutzen kann.

Die quantitative Wirkung der drei Apparate wird unter sonst gleichen Verhältnissen ziemlich dieselbe seyn, da man in jedem Falle nur den Effect einer einzigen Belegung, nämlich derjenigen, welche dem Ausschnitt unmittelbar vorangeht, erhält. Diese Belegung muß nur dieselbe Dichtigkeit, und die ihr gegenüber befindliche Spitzenreihe dieselbe Länge haben.

Maschinen mit zwei Polen.

Bekanntlich wird eine Leidener Flasche dadurch nicht schneller geladen, daß man ihre Belegungen gleichzeitig mit zwei verschiedenen Electricitätsquellen in Verbindung setzt. Denn man kann die Erde ja selbst als eine Electricitätsquelle betrachten, welche nur der Einwirkung einer andern bedarf, um jede beliebige Menge zu liefern. Deshalb kann auch mit einem Elektromotor, welcher zwei

Pole hat, kein größerer quantitativer Effect, als mit einem andern, erreicht werden, wohl aber ein höherer intensiver, welcher allgemein der Spannungsdifferenz zweier elektrischer Punkte proportional ist. Für diesen Fall ist es freilich nothwendig, daß die beiden Pole eine gewisse Unabhängigkeit von einander behaupten, und daß vor allem durch Isolirung des einen die Dichtigkeit des andern nicht wesentlich geschwächt wird.

Es giebt Influenzmaschinen, welche dieser Bedingung genügen, welche aber die Eigenschaft haben, daß ihre Wirkung durch gleichzeitige Ableitung ihrer Pole gestört wird. Eine solche ist z. B. das kleine in Fig. 3 abgebildete Scheibenpaar, wenn wir uns den Ausschnitten zwei vollständige Conductoren gegenübergestellt denken. Man kann sich diesen Apparat sehr leicht aus jedem andern Influenzapparat mit vier Conductoren herstellen, und ich möchte diese Herstellung denen, welche im Besitz eines solchen sind, empfehlen, da sich mit demselben eine verhältnißmäßig hohe Dichtigkeit erreichen läßt. In einem ähnlichen Apparat (Fig. 2) müssen wir uns die Belegungen von den Ausschnitten getrennt und mit den ihnen im Sinne der Rotation vorangehenden Conductoren verbunden denken. Auch dieser Apparat, welcher manche interessante Einzelheiten bietet, wird leicht aus einer andern Influenzmaschine herzustellen seyn. Einen dritten Apparat endlich (Fig. 1) kann man sich aus dem vorigen durch Vertheilung seiner einzelnen Stücke auf zwei Scheibenpaare entstanden denken. Hr. Prof. Töpler, welcher diese Combination nur in sehr unvollkommenem Zustande bei mir wirken sah, hat derselben in seiner zweiten Abhandlung eine passende Form gegeben. Nur möchte ich bemerken, daß es geeigneter seyn dürfte, die Belegungen, wie es aus der Zeichnung ersichtlich, den Oeffnungen der festen Scheiben gegenüber zu stellen, um sie nach beiden Seiten hin gleichmäßig vor der zurückströmenden Elektricität, welche leicht Stromumkehrungen hervorruft, zu schützen. Ein Vergleich der drei eben erwähnten Apparate ergiebt, daß sie sämmtlich zwei

Belegungen und vier Conductoren, von denen zwei als Ladungs- und zwei als Entladungsconductoren zu betrachten sind, gemein haben. Verbinden wir, soweit es gestattet ist, die einen und die andern, so ist der Ladungsstrom von dem Entladungsstrom vollständig geschieden und ich habe hierauf schon in meiner ersten Abhandlung hingewiesen, indem ich erwähnte, daß der primäre Strom leicht von den secundären zu trennen sey. Da nun der eine nicht ganz geschlossen, der andere nicht ganz geöffnet seyn darf, wenn sich nicht die elektrische Bewegung überhaupt verlieren soll, so haben diese Apparate wohl Pole, welche sich gewissermaßen ergänzen, aber nicht solche, welche man in beliebiger Weise benutzen kann. Aus diesem Grunde können dieselben auch nicht als vollkommene Maschinen in dem Sinne, wie die folgenden, welche ich ausführlicher beschreiben will, bezeichnet werden.

I. *Ein größeres Scheibenpaar mit einem kleinen.* Das Scheibenpaar in Fig. 2 sey um $\frac{1}{4}$ Umdrehung verschoben, um die den Ausschnitten gegenüberstehenden Conductoren in gleiche Höhe zu bringen. Die Leitungen seyen von denselben entfernt, und nach den Polen einer andern kleinen Influenzmaschine geführt, welche am besten die Form mit zwei überzähligen Conductoren hat. Die beiden Ladungsconductoren des größern Scheibenpaars endlich seyen mit der Erde verbunden. Wir haben hiermit einen Apparat, der, für höhere Dichtigkeit geeignet, zwei entgegengesetzt elektrische Pole hat, die man gleichzeitig in beliebiger Weise benutzen kann. Denn mögen wir dieselben isolirt lassen, oder ableiten, es wird doch der elektrische Zustand der Belegungen erhalten bleiben, und die Scheibe wird, obwohl sie sich continuirlich entladet doch immer wieder aufs Neue geladen werden.

II. *Zwei größere Scheibenpaare.* Ein anderer Apparat kann durch Combination zweier Scheibenpaare von gleicher Größe, deren jedes zwei Belegungen und drei Conductoren enthält, gewonnen werden. In Fig. 7 sehen wir je zwei und zwei dieser Conductoren zu einem länge-

ren Leiter vereinigt, damit die einen zugleich mit den andern befestigt und mit ihren unteren Enden nicht den Leitungen, welche die beiden Scheibenpaare mit einander verbinden, im Wege seyen. Wir sehen, wie durch diese Verbindungen von dem unteren Ausschnitt des einen die Elektrizität auf die Belegungen des anderen Scheibenpaares übertragen wird, und wie daher, weil diese Belegungen, wie wir es schon früher kennen gelernt haben, mit einander verbunden sind, jede rotirende Scheibe an zwei verschiedenen Stellen in gleichem Sinne elektrisirt werden kann. Mag daher an jedem der beiden Ausschnitte eine beliebige Elektrizitätsmenge verbraucht werden, die Scheibe wird stets wieder geladen an den anderen treten. Da die obige Construction für diesen Apparat nur in doppelter Ausführung genügen würde, so kann man die Frage aufwerfen, ob es nicht in solchen Fällen zweckmäßiger wäre, die beiden rotirenden Scheiben auf ein und derselben Welle zu befestigen. Allein jene müssen, um eine elektrische Ausgleichung zu verhüten, schon bei geringerer Dichtigkeit ziemlich weit von einander entfernt seyn, und diese Entfernung muß in demselben Verhältniß wie die Dichtigkeit, also wie der Durchmesser der Scheiben wachsen. Bei größeren Scheiben also, wie im vorliegenden Falle, würde der Apparat bei größerer Länge zugleich eine größer Breite haben, wenn wir jene auf derselben Welle oder hinter einander befestigten. Ueberhaupt dürfte es zweckmäßig seyn, welche Art der Befestigung im Uebrigen gewählt wird, das Ganze in zwei von einander trennbare Theile zu zerlegen, um auch jeden Theil einzeln mit etwas veränderter Form als eine selbstständige Maschine benutzen zu können. Eine solche Trennung wird auch manche andere Vortheile gewähren, und nur bei der Wahl kleiner Scheiben dürften die Kosten der Ausführung hierzu in keinem günstigen Verhältnisse stehn. Dieser Apparat gehört übrigens wie der zweite der drei mit einem Pole, zu den vom Sinn der Rotation unabhängigen Maschinen. Bei solchen muß nämlich einmal die Lage der Belegungen zu derjenigen der

Ausschnitte symmetrisch, und keine Belegung darf mit einem Ausschnitt desselben Scheibenpaares, wenigstens nicht mit einem unmittelbar vorangehenden oder nachfolgenden verbunden seyn. Zuweilen sind diese Bedingungen nur auf einzelnen und nicht gleichzeitig auf allen Scheibenpaaren erfüllt.

III. *Zwei größere Scheibenpaare mit einem kleinen.* Combiniren wir zwei Scheibenpaare gleicher Größe, deren jedes wie in Fig. 4 beschaffen ist, in der Weise mit einer kleinen selbstständigen Maschine, daß wir die Pole der letzteren mit den Belegungen jener Scheibenpaare und sämtliche Ladungsconductoren mit der Erde verbinden, so erhalten wir einen Apparat, in dem gleichfalls zwei von einander unabhängige Pole vorhanden sind, durch deren Benutzung die Thätigkeit des Ganzen nicht gestört wird. Für das kleinere Scheibenpaar kann auch hier, je nach Bedürfnis größerer Dichtigkeit oder Quantität, entweder die in Fig. 3 veranschaulichte, oder die Form mit zwei überzähligen Conductoren gewählt werden. Die Anwendung eines überzähligen Conductors würde nämlich zunächst an den Polen des kleinen, aber in Folge dessen auch an den Polen der größeren Scheibenpaare eine Ungleichheit der Dichtigkeit veranlassen. Auch würde man unter solchen Verhältnissen, wie die vorliegenden, die beiden überzähligen Conductoren lieber unter sich als mit den im Sinne der Rotation folgenden Polen verbinden, weil die letzteren von einander eine größere Unabhängigkeit behaupten, wenn man jene, was in diesem Falle gestattet ist, nach der Erde ableiten kann.

Die drei zuletzt genannten Apparate unterscheiden sich in ähnlicher Weise, wie die drei obigen Maschinen mit einem Pole. Sehen wir von den beiden überzähligen Conductoren, welche nicht unbedingt nöthig sind, ab, so haben sie sämtlich vier Belegungen und sechs Conductoren mit einander gemein. Aber bei dem zweiten sind zwei Belegungen und drei Conductoren, und bei dem dritten nur eine Belegung und zwei Conductoren auf jedes der beiden

größeren Scheibenpaare vertheilt. Auch von diesen drei Apparaten wird daher der dritte für hohe Dichtigkeit der geeignetste seyn, und insofern mit zwei Polen überhaupt ein höherer intensiver Effekt erhalten wird, kann man denselben nach dieser Richtung hin allgemein als den vollkommensten bezeichnen. Der zweite Apparat aber zeichnet sich wieder darin aus, daß die Elektrizität an keiner Stelle nutzlos vernichtet zu werden braucht, während dieß bei dem dritten auf dem kleinen Scheibenpaar und bei dem ersten auch auf dem großen, so lange nämlich die Pole unbenutzt bleiben, der Fall ist.

Die quantitative Wirkung an jedem einzelnen Pole wird sich auch hier nur auf den Effekt einer einzigen Belegung basiren, und da sie durch den zweiten Pol überhaupt nicht verstärkt werden kann, muß sie der jenen Apparate im Allgemeinen gleich seyn. Daher wird auch bei allen Influenzmaschinen mit zwei Polen, insofern der Ladungsstrom nicht mit dem Entladungsstrom combinirt werden kann, die Arbeit zur Leistung, wenn wir nur die quantitative Wirkung betrachten, in keinem günstigen Verhältnisse stehen.

Schlussbemerkungen.

Obwohl ich die verschiedenen Maschinen, welche im Vorhergehenden besprochen sind, sey es durch besondere Construction, sey es durch Zusammenstellung mehrerer für einen andern Zweck bestimmter Apparate ausgeführt, so habe ich doch ihre Wirkungen weder zu derselben Zeit noch mit Scheiben von gleicher Größe oder aus gleichem Glase beobachten können. Auf eine genauere Angabe und einen Vergleich dieser Wirkungen muß ich daher verzichten; der letztere dürfte auch nach den obigen Andeutungen überflüssig seyn. Ebenso wenig kann ich mit Bestimmtheit die Frage beantworten, welche Maschine sich für den praktischen Gebrauch am meisten empfehlen dürfte; denn hierbei würde außer der Art und Weise ihrer Wirkungen auch der Preis, der Raum, welchen sie einnimmt, sowie die größere oder geringere Bequemlichkeit, welche sie dem

Experimentator bietet, sehr wesentlich in Betracht kommen. Ich will indessen in Bezug hierauf einige Bemerkungen machen, welche für Diejenigen, welche noch nicht im Besitz einer Influenzmaschine sind, von Interesse seyn dürften.

Die Dichtigkeit, welche man auf kleinen Scheiben erhält, ist im Allgemeinen sehr gering, da sie nicht, wie die Quantität durch Steigerung der Geschwindigkeit vermehrt wird. Soll das kleine Scheibenpaar hier seinem Zweck entsprechen, so muß es mindestens 9" groß seyn, und das zweite wird daher am besten die doppelte Größe haben, wenn jenes nämlich unter seiner Axe befestigt werden soll. Aus diesem Grunde sind die meisten Apparate in kleinerem Maasstabe nicht gut auszuführen; überhaupt aber scheinen mir im vorliegenden Falle geringere Dimensionen wenig vortheilhaft.

In sofern man das Laden der Batterie als eine Hauptfunction einer jeden Influenzmaschine betrachten kann, müßte man denjenigen Formen, welche auf leichte Weise eine Vermehrung der Quantität gestatten, den Vorzug geben. Als solche kann man den ersten und dritten Apparat mit zwei Polen bezeichnen, indem man, um die Quantität zu verdoppeln, nur die beiden Belegungen mit dem einen, anstatt mit den beiden Polen des kleinen Scheibenpaares, zu verbinden braucht. Der erste Apparat zeichnet sich ferner dadurch aus, daß man denselben mit geringen Veränderungen auch in eine Maschine von noch größerer quantitativer Leistung, sowie in eine solche für noch höhere Dichtigkeit verwandeln kann. Denn indem wir einen der vier Conductoren in zwei von einander isolirte Theile trennen und die entsprechende feste Scheibe einsetzen, kann die gewöhnliche Maschine mit vier Belegungen erhalten werden, und durch Fortnahme zweier Conductoren und Einsetzung einer andern Scheibe, geht der Apparat in die dritte Maschine mit einem Pole über. Man könnte denselben daher als den vollständigsten bezeichnen, wenn die praktische Ausführung der Art ist, daß man diese Umwandlungen mit Leichtigkeit vornehmen kann. Hr. Borchardt ist mit der Construction

einer solchen Maschine beschäftigt, und ich will darüber später eine kurze Mittheilung machen.

Man könnte versucht seyn zu glauben, daß eine Maschine für hohe Dichtigkeit, auch im Allgemeinen eine große Schlagweite hätte. In Isolatoren von großem Widerstande trifft dies zu; weniger in der Luft und wohl überhaupt in leichter beweglichen Medien. Die Ursache scheint darin zu liegen, daß bei einer gewissen Verkleinerung der Elektroden in solchen Medien leicht ein Büschel entsteht, und daß in diesem Falle die quantitative Leistung auf das Entstehen des Funkens von wesentlichem Einfluß ist. In Isolatoren von größerem Widerstande ist das Phänomen des Büschels beschränkt, und der intensive Effekt spricht sich daher in solchen Isolatoren deutlicher aus.

An jedem der beschriebenen Apparate läßt sich die Dichtigkeit noch auf Kosten der Quantität erhöhen, wenn man dem leicht beweglichen Querstäbchen des oberen Conductors eine horizontale Lage giebt. Auch dadurch wird dieser Zweck erreicht, daß man die Enden des Querstäbchens mit größeren Kugeln, welche am besten aus einem Halbleiter gedreht sind, versieht. Wären sie Isolatoren so würde in der Linie, wo sie mit jenem zusammentreffen, viel leichter eine elektrische Ausströmung entstehen.

VIII. *Bemerkungen zu der Abhandlung des
Dr. v. Sommaruga¹⁾ über die Aequivalente
des Nickels und Kobalts;
von R. Schneider.*

Vor mehreren Jahren habe ich²⁾ die Aequivalente des Nickels und Kobalts bestimmt. Dieselben wurden aus dem Verhältniß des Kohlenstoffgehaltes zum Metallgehalte im neutralen oxalsauren Nickel- und Kobaltoxydul abgeleitet.³⁾ Als Mittel aus 5 Bestimmungen ergab sich das Aequivalent des Nickels zu 29,027, das des Kobalts als Mittel aus 4 Bestimmungen zu 30,015.

Die Richtigkeit dieser Zahlen, die sich Anfangs einer ziemlich allgemeinen Annahme zu erfreuen hatten, ist, da sich dieselben bei späteren Untersuchungen einiger anderer Chemiker nicht bestätigt fanden, in neuerer Zeit mehrfach in Zweifel gezogen worden. Dumas⁴⁾ fand, indem er im wasserfreien Chlornickel und Chlorkobalt den Chlorgehalt durch Silberlösung (maafsanalytisch) bestimmte, im Mittel aus je 5 Versuchen die Aequivalente der beiden Metalle fast genau gleich groß, nämlich = 29,5. Marignac⁵⁾ erhielt bei der Analyse des schwefelsauren Kobaltoxyduls im Mittel aus mehreren Versuchen für Co die Zahl 29,39,

1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Juni 1866; auch Chem. Centralblatt 1866, S. 1009.

2) Diese Annalen Bd. 101, S. 387 und Bd. 107, S. 605.

3) Um gewissen Einwendungen gegen das dieser Methode zu Grunde liegende Princip zu begegnen, bemerke ich nochmals ausdrücklich, daß es mir *allein auf die Feststellung jenes Verhältnisses* angekommen ist und daß es zur Ermittlung desselben der *Anwendung wasserfreier Oxalate durchaus nicht bedurft* hat. Ich habe absichtlich solche vermieden, weil ich die Schwierigkeiten, die sich der Reindarstellung derselben entgegensetzen, keineswegs unterschätze.

4) *Annal. chim. phys.* [3] LV, 129; auch *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 113, S. 20.

5) *Arch. phil. nat.* I. 373.

bei der Analyse des Kobaltchlorürs den Mittelwerth 29,46; für das Nickel-Aequivalent ergab sich ihm bei der Analyse des schwefelsauren Nickeloxyduls als Mittel die Zahl 29,35.

Endlich hat Russell¹⁾ im Jahre 1863 die Aequivalente des Nickels und Kobalts zu bestimmen versucht, indem er die durch heftiges Glühen von Kobalt- und Nickeloxyd bereiteten, angeblich genau nach den Formeln CoO und NiO zusammengesetzten Oxydule durch Wasserstoff zu Metall reducirte. Als Mittel aus einer größeren Zahl von Bestimmungen ergab sich hierbei das Aequivalent des Kobalts zu 29,37, das des Nickels zu 29,396. Danach würden beide Aequivalente gleich hoch, aber beide etwas niedriger liegen, als sie von Dumas gefunden wurden.

Selbstverständlich mußte ich in diesen verschiedenen Angaben, die von den meinigen nicht unerheblich abwichen, eine starke Aufforderung erkennen, auf meine früheren Bestimmungen experimentell zurückzugreifen, um, falls ich einen Fehler darin fand, diesen offen zuzugestehen, oder, falls meine Zahlen die neue Probe bestanden, dieselben aufrecht zu erhalten und zu vertheidigen. Leider bin ich, da mir in den letzten Jahren wegen gehäufte amtlicher Obliegenheiten die Muße zu wissenschaftlichen Privatarbeiten nur äußerst knapp zugemessen war, bis jetzt nicht im Stande gewesen, mich mit jenen mühsamen und zeitraubenden Aequivalent-Bestimmungen von Neuem eingehend zu beschäftigen.

Es hat mir unter diesen Umständen zur besonderen Freude und — ich gestehe es offen — zu einiger Befriedigung gereicht, in dem vorjährigen Juniheft der Wiener Academie-Berichte (das mir erst kürzlich zu Händen gekommen ist) der Abhandlung des Dr. v. Sommaruga über die Aequivalente des Nickels und Kobalts zu begegnen und in derselben die von mir früher aufgestellten Zahlen bestätigt zu finden.

Die Arbeit v. Sommaruga's macht den Eindruck einer gediegenen und Vertrauen erweckenden. Die ange-

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 126, S. 322.

wandten Methoden sind, wie ich glaube, glücklich gewählt und auf die Ausführung der einzelnen Versuche scheint ein hoher Grad von Sorgfalt und Accuratesse verwandt worden zu sein. Ein Jeder, der vorurtheilsfrei die Arbeit durchliest, wird zu derselben Ansicht gelangen.

Das bei der Bestimmung des Kobalt-Aequivalentes als Ausgangspunkt benutzte Purpureokobaltchlorid ist zwar eine Verbindung von ziemlich complicirter Zusammensetzung, aber es empfiehlt sich dies Salz für den Zweck der Aequivalent-Bestimmung ebensowohl durch die Sicherheit, mit der es rein und von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, als auch durch die Leichtigkeit, mit der es sich beim vorsichtigen Erhitzen im Wasserstoffstrom zu reinem metallischen Kobalt reduciren läßt. Allerdings ist bei dieser Reduction die Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln geboten, wenn das Resultat nicht von einem empfindlichen Fehler getroffen werden soll.

Mit Recht nämlich hat v. Sommaruga darauf aufmerksam gemacht, daß, wenn man das Purpureokobaltchlorid ohne Weiteres im Wasserstoffstrome erhitzt, mit den entweichenden Salmiakdämpfen sehr leicht etwas kobalthaltige Substanz fortgerissen wird. Ich kann diese Angabe aus eigener Erfahrung bestätigen, denn als ich behufs der Darstellung von reinem Kobalt Purpureokobaltchlorid in einem mäßig starken Wasserstoffstrome erhitzte, wurde der vordere kalte Theil der Reductionsröhre von Salmiakdämpfen beschlagen, die beim nachherigen Erhitzen in einem *schwachen* Wasserstoffstrome an den Wänden des Glasrohrs einen grauen Anflug von metallischem Kobalt hinterließen.

v. Sommaruga hat den von dieser Seite drohenden Fehler dadurch vermieden, daß er das Purpureokobaltchlorid zuerst für sich vorsichtig erhitzte, bis kein Salmiak mehr daraus verflüchtigt wurde; erst nachdem dies geschehen war, wurde der aus Kobaltchlorür bestehende Rückstand der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt.

Das bei diesen Versuchen vorübergehend erhaltene Kobaltchlorür fand v. Sommaruga in hohem Maasse hy-

groscopisch; er fügt mit Rücksicht darauf hinzu, daß «daher die auf die Analyse dieses Salzes basirten Zahlen mit einiger Reserve zu nehmen sein dürften.» — Das ist dieselbe Ansicht, die ich bei einer früheren Gelegenheit betreffs sämtlicher stark hygroskopischer Chloride ausgesprochen habe. Ich wiederhole es: Die Bestimmung des Chlors unter der Form von Chlorsilber läßt den höchsten Grad von Genauigkeit zu, aber hygroskopische Chloride sind und bleiben, als Basis für Aequivalent-Bestimmungen genommen, ungeeignete Formen.

Aus den 4 am Besten übereinstimmenden Versuchen v. Sommaruga's (bei denen die angewandten Mengen des Kobaltsalzes zwischen 0,6656 und 2,9167 Grm. schwankten), ergibt sich das Aequivalent des Kobalts zu 29,996. Nimmt man aus dieser und der von mir erhaltenen Zahl das arithmetische Mittel, so erhält man 30,005. Anstatt dessen wird ohne Bedenken die runde Zahl 30 angenommen werden können.

Das Aequivalent des Nickels hat v. Sommaruga auf indirectem Wege aus dem Schwefelsäuregehalte des krystallisirten wasserhaltigen Kalium-Nickelsulphats abgeleitet. Diese Methode, obwohl eine für Aequivalent-Bestimmungen ungewöhnliche, möchte dennoch und zwar besonders deshalb Vertrauen verdienen, weil das angewandte Nickel-doppelsalz mit Sicherheit auf eine ganz constante Zusammensetzung gebracht werden kann, da dasselbe nach den zuverlässigen Beobachtungen von v. Hauer die merkwürdige Eigenschaft besitzt, selbst wenn es anhaltend einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird, von seinem Wassergehalte durchaus Nichts zu verlieren.

Erwägt man daneben den hohen Grad von Schärfe, mit dem die Schwefelsäure bestimmt werden kann, so wird man die von v. Sommaruga gefundenen Zahlen ohne besondere Bedenken aufnehmen können, — umsomehr, als die Ergebnisse der einzelnen Versuche unter sich eine vortreffliche Uebereinstimmung zeigen.

Als Mittel aus sämtlichen 6 Versuchen (bei denen

0,9798 bis 3,2124 Grm. des Nickeldoppelsalzes angewendet wurden) hat sich für das Aequivalent des Nickels die Zahl 29,013 ergeben ¹⁾, was sehr nahe mit der von mir gefundenen Zahl (29,027) übereinstimmt.

Sollte nun wohl — so wird es erlaubt sein zu fragen — die gute Uebereinstimmung der von v. Sommaruga gefundenen und der von mir auf ganz anderen Wegen erhaltenen Zahlen ein bloßes Spiel des Zufalls seyn? Ich überlasse es Anderen, das Maafs von Wahrscheinlichkeit zu beurtheilen, das für einen solchen Zufall spricht; meine Ansicht ist die: daß jene Zahlen, vor das Forum einer unbefangenen und unparteiischen Kritik gezogen, wohl einiges Vertrauen beanspruchen dürfen.

Ich kann mich unter diesen Umständen auch vorläufig nicht bewogen finden, meine früheren Arbeiten über die Aequivalente des Nickels und Kobalts wieder aufzunehmen; ich würde dies erst dann thun, wenn von kompetenter Seite neue Einwände gegen die von mir aufgestellten, durch v. Sommaruga bestätigten Zahlen erhoben werden sollten.

Zudem vermag ich die früher von verschiedenen Seiten dagegen geäußerten Bedenken und die Versuche, auf die man sich dabei gestützt hat, als zutreffende und beweisende nicht unbedingt anzuerkennen. Auf die Angaben von Dumas und Marignac (l. c.) habe ich Einiges zu erwiedern bereits früher Gelegenheit genommen. ²⁾ Es erübrigt, die Arbeit von Russell in der Kürze kritisch zu beleuchten.

Die Reduction eines Oxydes von bekannter Constitution durch Wasserstoff ist unbestritten die sicherste Methode der Aequivalent-Bestimmung, — sie ist, wie Berzelius sich ausdrückt, diejenige, die öfter als alle übrigen

1) Es muß bemerkt werden, daß sich hinsichtlich der Formel für die Berechnung des Nickel-Aequivalentes in das chemische Centralblatt (l. c. S. 1016) ein grober Druckfehler eingeschlichen hat. Anstatt $x = \frac{40p - 8p_1}{p}$, muß es, wenn p die Hälfte der gefundenen Schwefelsäure und p_1 die berechnete Menge Nickeloxydul bedeutet, offenbar heißen: $x = \frac{40p_1 - 8p}{p}$.

2) Diese Annalen Bd. 107, S. 605 ff.

übereinstimmende Resultate giebt. Leider hat dieselbe nur in einer beschränkten Zahl von Fällen Anwendung finden können und sie hat überall da ausgeschlossen bleiben müssen, wo es sich um Oxyde handelt, die entweder, wie z. B. das Antimonoxyd, unter der Reductionstemperatur flüchtig sind, oder die nicht mit völliger Sicherheit auf die der Formel genau entsprechende Zusammensetzung gebracht, resp. darauf erhalten werden können. Den Oxyden der letzteren Art wurden bisher auch das Nickeloxydul und namentlich das Kobaltoxydul beigezählt.

Russell hat nun nachzuweisen versucht, daß diese beiden Oxydule durch heftiges Glühen auf die normale Zusammensetzung gebracht und als sichere Ausgangspunkte für die Aequivalent-Bestimmung benutzt werden können.

Die Beobachtung, daß das schwarze Kobaltoxyd nach heftigem Glühen einen Rückstand hinterläßt, der wesentlich aus Kobaltoxydul besteht, ist nicht neu. Schon Proust hat eine dahin lautende Angabe gemacht; ferner hat Rothoff¹⁾ angegeben, daß 100 Theile schwarzes Kobaltoxyd beim Glühen 9,5 bis 9,9 Theile Sauerstoff verlieren, unter Hinterlassung von Kobaltoxydul.²⁾

Doch ist meines Wissens niemals in aller Strenge der experimentelle Beweis geführt worden, daß dieser Glührückstand wirklich genau nach der Formel CoO zusammengesetzt ist; vielmehr kommen alle früheren Beobachtungen darin überein, daß die Zusammensetzung desselben je nach der Höhe der angewandten Temperatur und je nach der Schnelligkeit des Erkaltes gewissen Schwankungen unterworfen ist. Nach Russell wird nun, wenn man das anhaltend und heftig geglühte Oxyd unter Kohlensäure erkalten läßt, ein reines, normal zusammengesetztes Oxydul

1) Schweigg. Journ. 22, 329.

2) Eines solchen Kobaltoxyduls scheint sich Rothoff bei der Bestimmung des Kobalt-Aequivalentes bedient zu haben; er verwandelte eine abgewogene Menge des Oxyduls in Chlorkobalt und bestimmte in diesem mit Silberlösung den Chlorgehalt.

erhalten; mit einem so bereiteten Präparate hat er seine Reductionsversuche angestellt.

Es will mir scheinen, als wenn das bei diesen Versuchen angewandte Verfahren noch einigen Raum liefse für Bedenken gegen die völlige Genauigkeit der erhaltenen Resultate.¹⁾

Russell erhitzte das Kobaltoxyd, um es in Oxydul zu verwandeln, in einem kleinen Platintiegel, der auf einer Unterlage von Pfeifenthon in einen größeren Platintiegel eingesetzt war; um während des Erhitzens und besonders während des Erkaltes des Apparates den Zutritt der atmosphärischen Luft abzuhalten, wurde durch eine im Deckel des größeren Tiegels befindliche Oeffnung ein Strom von trockner Kohlensäure eingeleitet.

Es ist ersichtlich, daß dies Arrangement für den kleineren Tiegel und seinen Inhalt ein verlangsamtes Erkalten

- 1) Ein bereits von v. Sommaruga (l. c.) erhobener Einwand scheint mir nicht ganz zutreffend zu seyn. v. Sommaruga hat nämlich den Beweis, den Russell für die constante Zusammensetzung seines durch Glühen erhaltenen Kobaltoxyduls darin fand, daß er 93,17 bis 93,19 Proc. Oxydul vom angewandten Oxyd erhielt, als nicht stichhaltig bezeichnet, indem 100 Theile Kobaltoxyd nur 90,45 Proc. Kobaltoxydul hätten geben sollen; da nun aber 100 Theile reines Kobaltoxyd (Co_2O_3) 93,65 Theile Kobaltoxydoxydul (Co_2O_7) liefern, so schließt v. Sommaruga aus der nahen Coincidenz dieser Zahl mit den von Russell erhaltenen darauf, daß des letzteren Oxydul oxydhaltig gewesen seyn möge. Russel hat indess an der betreffenden Stelle seiner Abhandlung nicht ausdrücklich angegeben, daß die von ihm angewandte »Sorte« Kobaltoxyd genau nach der Formel Co_2O_3 zusammengesetzt war; er könnte sich ja zu diesen Versuchen eines Oxydes bedient haben, das bereits etwas Oxydoxydul enthält. In diesem Fall würden die von v. Sommaruga geäußerten Bedenken nicht ganz begründet seyn. Ein Gemenge z. B. aus etwa gleichen Äquivalenten Kobaltoxyd (Co_2O_3) und Kobaltoxydoxydul (Co_2O_7) würde beim heftigen Glühen 93,3 Proc. Kobaltoxydul hinterlassen, was den von Russel gefundenen Zahlen ziemlich nahe kommt. Sollte Russel sich freilich bei den betreffenden Versuchen eines reinen oder auch nur eines an CoO armen Oxydes bedient haben, so würden die daraus beim Glühen erhaltenen Mengen von Oxydul auf einen Gehalt dieses letzteren an Oxyd allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit schließen lassen.

bedingen mußte; je langsamer dieses aber verlief, desto länger befand sich das Kobaltoxydul — weil noch warm — unter den Bedingungen, unter denen es zur Aufnahme von Sauerstoff außerordentlich geneigt ist. Es kann nun zweifelhaft erscheinen, ob das Einleiten der Kohlensäure in den jedenfalls doch nur lose verschlossenen Tiegel wirklich genügte, um während der ganzen Erkaltungsperiode den Sauerstoff der Luft von dem Kobaltoxydul vollständig abzuhalten, besonders während der Zeit unmittelbar nach Entfernung des Gebläses, wo die umgebende Atmosphäre mit Energie in den luftverdünnten Tiegelraum einzudringen strebte. — Es kann ferner zweifelhaft erscheinen, ob nicht durch den Kohlensäurestrom selbst atmosphärische Luft dem erkaltenden Kobaltoxydul zugeführt wurde, denn Russell hat, um die Kohlensäure von etwa beigemengter Luft völlig zu befreien, keine besonderen Vorkehrungen getroffen.

Dem Einwande, daß auf diesem Wege doch wohl nur eine sehr geringe Menge Sauerstoff zugeführt sein könne, setze ich die Bemerkung entgegen, daß bei Anwendung von etwa zwei Gramm Substanz — (und so groß war die von Russell in den meisten Fällen angewandte Menge) — für jede $1\frac{1}{2}$ Milligramme Sauerstoff, die das Kobaltoxydul vor der Reduction aufgenommen hatte, sich das Aequivalent des Kobalts um fast 0,1 zu niedrig ergeben mußte.

Ich habe, um mich keines voreiligen und unbegründeten Urtheils schuldig zu machen, einige Versuche angestellt, bei denen in einem Apparate, der absichtlich dem von Russell gebrauchten ganz ähnlich eingerichtet war und unter Anwendung eines Kohlensäurestromes, der ebenso wie bei Russell gereinigt und getrocknet war, 1 bis 2 Grm. reines Kobaltoxyd durch heftiges Glühen in Oxydul verwandelt wurden; es ist mir aber trotz aller angewandten Vorsicht und Aufmerksamkeit in keinem Falle möglich gewesen, ein Präparat zu erzielen, das, wenn die ganze Menge desselben (nach dem völligen Erkalten unter Kohlensäure) mit chlorfreier Salzsäure der Destillation unter-

worfen wurde, aus Jodkaliumlösung nicht etwas Jod freigemacht hätte.

Ich muß es hiernach für mindestens wahrscheinlich halten, daß Russell das Aequivalent des Kobalts zu niedrig gefunden hat und es ist bemerkenswerth, daß er dasselbe niedriger fand als irgend einer der Chemiker, die sich mit der Bestimmung dieser Zahl überhaupt beschäftigt haben.

Während das durch heftiges Glühen der höheren Oxyde des Kobalts dargestellte Kobaltoxydul die Eigenschaft besitzt, bei höherer Temperatur äußerst begierig Sauerstoff aufzunehmen, geht dem auf entsprechende Weise bereiteten Nickeloxydul diese Eigenschaft gänzlich ab; dagegen zeigt dies letztere, wie anderweitig bekannt ist, eine ganz besondere Neigung, unter reducirenden Einflüssen einen Theil seines Sauerstoffs abzugeben. — Es will mir scheinen, als wenn bei der Methode, nach der Russell das Aequivalent des Nickels zu bestimmen suchte und bei der Einrichtung des Apparates, dessen er sich dabei bediente, ¹⁾ diesem Umstande nicht genügend Rechnung getragen worden sey.

Es ist nämlich die vollständige Umwandlung der höheren Oxyde des Nickels in Nickeloxyd durch Glühen nur sehr schwierig (und weit schwieriger als die Umwandlung des Kobaltoxydes in Kobaltoxydul) zu bewirken. Russell selbst hat auf diesen Umstand besonders aufmerksam gemacht, indem er sagt: „Das Glühen muß sehr lange andauern, das Oxyd gelegentlich umgerührt und der Gebläselampe die größtmögliche Intensität von Hitze gegeben werden.“

Es war demnach bei den Versuchen Russells der Tiegel mit dem Nickeloxydul während eines Zeitraums von wahrscheinlich mehr als einer Stunde von den Flammgasen vollständig umgeben; das aber waren Bedingungen, unter denen ein Eindringen dieser Gase in den inneren Tiegelraum trotz des gleichzeitig eingeleiteten Stromes von

1) Der Apparat war im Wesentlichen derselbe, der auch bei der Bestimmung des Kobalt-Aequivalentes gedient hatte.

atmosphärischer Luft oder Kohlensäure meines Erachtens mit völliger Sicherheit nicht vermieden werden konnte.

In Anbetracht dieser Verhältnisse und mit Rücksicht auf die große Geneigtheit des Nickeloxyduls zur Reduction wird man sich der Vermuthung nicht verschließen können, daß dasselbe möglicherweise schon während des Glühens einen geringen Verlust an Sauerstoff erfahren und daß sich in Folge dessen das Aequivalent des Nickels bei diesen Bestimmungen etwas zu hoch ergeben habe.

Allerdings zeigen die von Russell mitgetheilten Versuchszahlen eine sehr gute Uebereinstimmung, was der Methode, nach der sie erhalten wurden, anscheinend zur Empfehlung gereicht. Der Werth dieser Uebereinstimmung darf indeß nicht zu hoch angeschlagen werden, da bei sämtlichen Reductionsversuchen nahezu gleich große Mengen Substanz ¹⁾ angewendet wurden. Es ist ein nur zu häufiger Fall, daß analytische Methoden, wenn nahezu gleich große Mengen des Untersuchungsobjectes angewandt und auf gleiche Weise behandelt werden, zwar übereinstimmende, keineswegs aber richtige Resultate liefern; werden in solchen Fällen die Mengen der angewandten Substanz variirt, so schwindet gewöhnlich die Uebereinstimmung der Resultate und der verborgene Fehler tritt hervor, weil derselbe sich nicht proportional der höher oder niedriger gegriffenen Menge der Substanz zu vergrößern, resp. zu verkleinern pflegt.

Daß Russell die Genauigkeit der von ihm gewählten Methode unter dem soeben angedeuteten Gesichtspunkte — (durch Anwendung steigender Mengen Substanz bei den verschiedenen Versuchen) — nicht geprüft hat, gereicht, wie ich glaube, der von ihm für das Aequivalent des Nickels aufgestellten Zahl — ganz abgesehen von den weiter oben dagegen geäußerten Bedenken — nicht zur besonderen Empfehlung.

Berlin, im Februar 1867.

1) Die angewandten Mengen schwankten zwischen 2 und 2,6 Grm., betragen aber in der Mehrzahl der Fälle wenig über 2 Grm.

**IX. Ueber die Töne rotirender Stimmgabeln.
Zweite Notiz von W. Beetz.**

(Der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen mitgetheilt am
18. Februar 1867.)

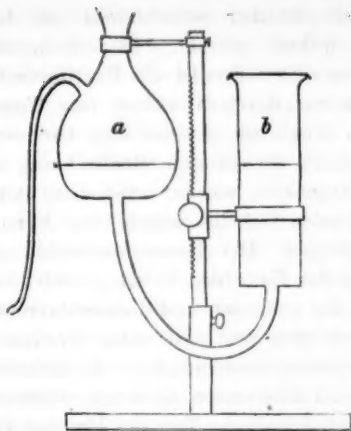
In meiner ersten Mittheilung über die Töne rotirender Stimmgabeln ¹⁾ habe ich den Gedanken, daß die beiden Schenkel derselben dem Ohre zwei verschiedene hohe Töne zusenden könnten, indem sich der eine dem Ohre nähert der andere sich von demselben entfernt, deshalb aufgegeben, weil die ganze Erscheinung Nichts mit der Schallleitung in der Luft zu thun habe, sondern auch bei verstopften Ohren durch die festen Theile des Kopfes gehört werden könne. Ich wandte deshalb meine Aufmerksamkeit auf diese Erscheinung als auf eine vollkommen objective und erklärte sie als eine andere Gestalt des Foucault'schen Pendelversuchs. In der Sitzung der physikalisch-medicinischen Societät vom 12 November v. J. hatte ich schon die Bemerkung ausgesprochen: zuweilen hört man auch deutlich tiefere Töne, welche aber nicht, wie die höheren, objectiver Natur zu seyn scheinen. In weiterer Verfolgung dieser letzten Beobachtung, welche ich durch nichts Anderes als durch eine Tonveränderung bei der Fortpflanzung der Welle durch die Luft zu erklären wußte, wurde es mir unwahrscheinlich, daß zwei ganz verschiedene Gründe zur Veränderung des Gabeltones gleichzeitig vorhanden seyn sollten, und ich wiederholte deshalb alle meine früheren Versuche. Der Grundversuch, auf den ich meine Ansicht von der Constanz der Schwingungsebene in der Stimmgabel gestützt hatte, war der, daß ein Stahlstab mit rechteckigem Durchschnitte, welcher mit freien Enden in der Richtung der einen Seite des Rechtecks schwingt, seinen Ton plötzlich in den verwandelt, welcher der Stabdicke im Sinne der anderen Rechtecksseite entspricht, wenn man den Stab um

1) Diese Ann. Bd. CXXIX, S. 490.

90° dreht, daß aber der Ton unverändert bleibt, wenn man den Stab ruhen läßt, und das Ohr um ihn herumführt. Bei diesem Versuche bin ich einer Täuschung unterlegen. Der Stab wurde an einem seiner Knoten von einem Faden getragen, während ich einen anderen Knoten zwischen den Fingern hielt. Drehte ich nun den Stab, so entstand der zweite Ton durch Reibung am Faden. Es wurde deshalb nicht gehört, wenn statt des Stabes das Ohr bewegt wurde. Wenn ich den Stab nur zwischen den Fingern fixire und frei hangend durch Streichen (besser als durch Anschlagen) zum Tönen bringe, so bleibt der ursprüngliche Ton auch beim Drehen unverändert. Mit dem Wegfall dieses Versuchs ist aber meine Theorie von der Constanz der Schwingungsebene der Boden entzogen, da sich alles Andere auch anderen Erklärungsweisen anpaßt. Ich darf deshalb auch in Bezug auf die Figuren, welche die rotirenden Stäbe des Kaleidophons zeigen, diese Constanz gar nicht in Betracht ziehen. Die von mir beschriebenen Figuren 1, 2 und 3 erklärten sich ohnehin ohne dieselbe, und Fig. 4 dürfte sich auf kleine Excentricitäten, welche sich während der Rotation stark vermehren, zurückführen lassen.

Ehe ich nun auf die von mir behauptete Objectivität der Tonerhöhung näher eingehe, will ich die Resultate meiner weiteren Versuche über die Töne der rotirenden Stimmgabeln mittheilen.

Um die vielen Töne, welche gleichzeitig von einer rotirenden Gabel ausgehen, unterscheiden zu können, mußte man für eine jede Gabel eine große Reihe von Resonatoren haben, alle um kleine Tonintervalle von einander gestimmt. Ich ersetze dieselben durch einen verstimmbaren Resonator. Er besteht aus einem weitbauchigen Glasgefäße (Kochflasche) *a* und einem Cylinderglase *b*. (Siehe umstehende Figur). Das Gefäß *a* ist an einem Stative befestigt, *b* kann an demselben durch Rad und Zahnstange auf und ab bewegt werden. Eine zweite Verstellung erlaubt das gemeinschaftliche Heben und Senken des ganzen Stativs. Die Böden beider Gefäße sind durchbohrt, und die beiden Enden



eines Kautschukschlauchs sind in beide Oeffnungen eingekittet. Gießt man nun Wasser oder Olivenöl in die beiden Gefäße, so kann man den eigenen Ton der Luftmasse in *a* innerhalb weiter Gränzen höher oder tiefer stimmen, wenn man das Gefäß *b* auf- oder abwärts bewegt. Man könnte auch die Stellung des Schlittens, welcher *b* trägt, am Stativ unmittelbar für Messung der Tonhöhe in *a* gebrauchen. In die Seitenwand von *a* ist noch ein Loch gebohrt, in welches das Ende eines zweiten Kautschukschlauches eingekittet ist, dessen freies Ende der Beobachter in sein Ohr einführt. Hält man über die Resonatoröffnung einen tönenden Körper, während beide nicht ganz *unisono* gestimmt sind, so hört man den Ton zwar deutlich, verschiebt man aber das Gefäß *b*, bis der Einklang hergestellt ist, so schwillt der Ton mächtig an, verliert sich aber wieder, wenn die Verstimmung nach der anderen Richtung eintritt. Erklingen mehrere Töne gleichzeitig über den Resonator, so hört man einen jeden kräftig heraus, wenn der Resonator auf ihn eingestimmt ist, selbst wenn seine Intensität nur eine sehr geringe ist. Durch diesen Apparat konnte ich nun deutlich aus dem Tongewirr die darin enthaltenen Töne isoliren.

Die Gabeln wurden meistens um die Axe ihres Stieles, wie früher, gedreht. Sie waren in die Drehbank oder in eine Sauerwald'sche Rotationsmaschine eingeschraubt, wurden durch Streichen zum Tönen gebracht, und dann in möglichst gleichmäßige Drehungen versetzt, deren Zahl durch gleichzeitige Beobachtung eines Secundenpendels festgestellt wurde. Auf diese Art sind die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Versuche 1 bis 9 und 11 ausgeführt. Der Resonator wurde so dicht wie möglich unter das Ende der Gabel gestellt, zuerst in den Einklang mit ihr gestimmt, und dann während der Drehung allmählich nach oben und nach unten verstimmt. Man hört bei jeder Drehungsgeschwindigkeit alle höheren und tieferen Töne bis zu bestimmten Gränzen. Ueberschreitet man diese, so klingt der eigene Ton des Resonators nicht mehr mit. Die Spalten »Erniedrigung und Erhöhung« enthalten die jedesmal beobachteten Gränztöne mit Namen und schätzungsweise Angabe ihres Intervalls gegen den Grundton. In der Spalte »Intervall, gefunden,« ist das ganze Intervall zwischen beiden Gränzen angegeben. Die Spalte »Durchmesser« giebt den größten Durchmesser der Gabelbahn an ihrer Spitze an, d. h. den Abstand der beiden äußeren Schenkelflächen von einander. Aus diesem Durchmesser und der Zahl der »Umdrehungen« ist dann die »Geschwindigkeit« in Metern ausgedrückt, berechnet, mit welcher sich die Theilchen auf der äußeren Gabeloberfläche in ihrer Bahn bewegen.

Bei den Versuchen 10 und 12 waren die Gabeln anders befestigt. Die c_2 Gabel im Versuch 12 stand senkrecht gegen die Rotationsaxe, drehte sich also in einer Kreisebene, auf der die Rotationsaxe im Centrum senkrecht steht. Der Abstand der Gabelspitze vom Centrum betrug 205 Millimeter. Die a_1 Gabel im Versuch 10 war auf eine Kreisscheibe senkrecht zu derselben in einer Entfernung von 60 Millimetern vom Centrum befestigt, und diese Scheibe so auf die Drehbank gesteckt, daß die Drehaxe auf ihr im Centrum senkrecht stand. Die Gabel bewegte

sich also in einer Cylinderfläche um die Drehaxe.* Bei beiden Versuchen war es ganz gleichgültig, welche Richtung die Schwingungsebene einnahm. Diese beiden Versuche unterscheiden sich von den früheren dadurch, daß die Gabel während jeder Umdrehung nur einmal am Resonator vorübergeht. Man hört dennoch das Mitklingen in diesem Moment ganz gut, aber bei größeren Geschwindigkeiten, wie z. B. im Versuch 12, läuft man Gefahr, daß der durch die Rotation erzeugte Luftstrom den Resonator selbst anbläst. Man muß denselben etwas entfernen und sich überzeugen, daß er gar nicht tönt, wenn die Gabel ohne zu tönen an ihm vorbeigeht. Freilich erwächst hieraus ein Nachtheil, der nachher erwähnt werden soll. Noch größere Geschwindigkeiten anzuwenden wurde mir deshalb ganz unmöglich. Ich hatte die *a*₁ Gabel wie im Versuch 10 mit einem Bahnradius von 250 Millimeter rotiren lassen. Dabei entstand aber schon bei 5 Umdrehungen ein solches Pfeifen, und wurde der Resonator soweit hin angeblasen, daß ein brauchbares Resultat nicht zu erzielen war.

No.	Gabel	Umdrehungen	Durchmesser	Geschwindigkeit	Erniedrigung	Erhöhung	Intervall	
							gefunden	berechnet
1	a_1	6,5	12 ^{mm}	0,245	$aa_1 + = 1,03$	$b = 1,05$	1,08	1,0014
2	c_1	6,5	19	0,388	$h - c_1 = 1,03$	$d_1 - = 1,10$	1,13	1,0023
3	a_1	13	12	0,490	$aa_1 - = 1,05$	$h_1 = 1,12$	1,19	1,0029
4	c_2	6,5	29	0,591	$h_1 = 1,05$	$d_2 = 1,12$	1,18	1,0035
5	a_1	19,5	12	0,735	$g_1 = 1,12$	$h_1 - c_2 = 1,15$	1,29	1,0044
6	c_1	13	19	0,775	$b - h = 1,09$	$ea_1 = 1,19$	1,30	1,0046
7	c_1	19,5	19	1,163	$a = 1,19$	$f_1 = 1,33$	1,58	1,0069
8	c_2	13	29	1,183	$b_1 = 1,12$	$ea_2 + = 1,23$	1,38	1,0070
9	c_2	19,5	29	1,774	$a_1 = 1,19$	$f_2 = 1,33$	1,58	1,0105
10	a_1	6	120	2,261	$c_1 = 1,33$	$c_2 = 1,50$	2,00	1,0134
11	aa_2	12	63	2,374	$ea = 1,33$	$ea_1 = 1,50$	2,00	1,0141
12	c_1	5	410	6,437	$aa_2 - = 1,26$	$g_2 + = 1,53$	1,93	1,0386

Qualitativ passen die erhaltenen Resultate ganz und gar auf das Doppler'sche Princip¹⁾, nach welchem die Tonhöhe eines Wellenzuges erhöht wird, wenn die Tonquelle sich nähert, vertieft, wenn sie sich entfernt. Die Resonatoröffnung (oder an deren Stelle das Ohr) treffen aber Wellenzüge, deren Tonquelle sich mit sehr verschiedener Geschwindigkeit nähert oder entfernt. Der der Oeffnung diametral gegenüberstehende Punkt, der Gabelbahn, nähert oder entfernt sich relativ gar nicht; die Punkte der einen Bahnhälfte nähern sich mit wachsender Geschwindigkeit, die der anderen Bahnhälfte entfernen sich mit abnehmender Geschwindigkeit. Die Punkte, welche gerade an der Oeffnung vorübergehen, nähern und entfernen sich mit dem Maximum der Geschwindigkeit, nämlich mit derjenigen, welche in der Tabelle in der Spalte »Geschwindigkeit« aufgeführt ist. Einer jeden Stellung der Tonquelle kommt also eine andere Tonveränderung zu, und mit allen tönt der verstimmte Resonator mit, bis zu der höchsten Gränze, welche der größten Näherungs-, und der tiefsten, welche der größten Entfernungsgeschwindigkeit entspricht. Um die Tonverschiebungen recht klar zu hören, ist eine sehr vollkommene Centrirung der Gabeln erforderlich, weil sich sonst beide Schenkel mit verschiedener Geschwindigkeit am Resonator vorüberbewegen. Auch muß die Gabel den Resonatorrand fast berühren, weil sich sonst der Wellenzug der Oeffnung gar nicht mit der vollen Rotationsgeschwindigkeit nähert, die Tongrängen also viel zu eng ausfallen. Dies ist der oben erwähnte Nachtheil, welcher aus der Entfernung des Resonators erwächst, und den Versuch 12 zur Beurtheilung der Größe der Tonverschiebung unbrauchbar macht.

Was nun diese Größe betrifft, so zeigt die Tabelle im Allgemeinen, daß Erhöhung und Erniedrigung mit der Geschwindigkeit zunehmen, wie es die Doppler'sche Theorie verlangt. Die Intervalle erscheinen aber bei ungefähr gleicher Geschwindigkeit größer, wenn der Bahndurchmesser

1) Dove, Repertorium VIII, Akustik, S. 86.*

kleiner war, also bei der a_1 Gabel gröfser, als bei der c_1 Gabel, und bei dieser gröfser, als bei der c_2 Gabel. Dies erklärt sich gut, wenn man bedenkt, dafs bei kleinem Bahndurchmesser viel mehr Theile der Bahnstrecke, welche sich beinahe mit dem Geschwindigkeitsmaximum nähern oder entfernen, auf den Resonator einwirken, als bei gröfserem. Die Luft im Resonator wird also stärker angeregt, und man hört noch Tonveränderungen, welche bei geringerer Schallstärke dem Ohre entgehen. Die Versuche 10 und 11 geben, wiewohl ganz verschieden angestellt, bei fast gleicher Geschwindigkeit auch gleiche Intervalle. Bei dem oben erwähnten, in die Tabelle nicht aufgenommenen Versuch, bei welchem die a_1 Gabel mit einem Radius von 250 Millimetern bewegt werde, konnte ich mit blofsem Ohre oder durch einen Schlauch nur geringe Tonveränderungen entdecken. Freilich war auch die Tonstärke nur sehr gering.

Vergleichen wir nun die beobachteten Intervalle mit mit denen, welche die Rechnung verlangt. Nach der Doppler'schen, oder vielmehr nach der an ihrer Stelle von Mach ¹⁾ benutzten Formel ist die scheinbare Schwingungsdauer

$$\tau' = \tau \frac{\gamma \mp k}{\gamma},$$

wo γ die Geschwindigkeit des Wellenzuges, k die der Tonquelle, und τ die wahre Schwingungsdauer des Tones darstellt. Für γ ist der Werth 340 Meter angenommen worden. Das gesammte Tonintervall zwischen den äußersten Gränzen ist dann durch

$$\frac{\gamma + k}{\gamma - k}$$

ausgedrückt. Die Werthe sind in der letzten Spalte der Tabelle »Intervall, berechnet« aufgeführt. Man sieht, dafs sich dieselben den Beobachtungen auch nicht im Entferntesten anpassen. Erst bei Versuch 11 sollte das Gesamtintervall etwa ein Comma seyn, es wurde aber eine Octave beobachtet. Bei der geringsten Drehungsgeschwindigkeit,

1) Diese Ann. Bd. CXII, S. 60.*

welche angewandt wurde, ist das Intervall schon 1,08, d. h. so groß, wie es nach der Formel erst bei einer Geschwindigkeit von 13 Metern seyn sollte.

Die Versuche, welche früher zur Bildung des von Doppler aufgestellten Principis angestellt worden sind, haben sich demselben weit besser angeschlossen. Beobachtungen in der Gestalt, wie sie von Buys-Ballot¹⁾ und von Scott Russell²⁾ angestellt worden sind, sind offenbar die reinsten, da sich Tonquelle und Beobachter nur in gerader Linie einander nähern oder von einander entfernen. Wenn sie aber, trotz vielfacher Abweichungen unter einander, sich nur annähernd der Theorie anpassen, so scheint darin eine große Bestätigung derselben zu liegen. Der Versuch von Mach,³⁾ bei welchem eine Pfeife mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 Metern im Kreise herumgeschwungen, eine Tondifferenz von ungefähr einer Secunde gab, hat mehr Aehnlichkeit mit den von mir angestellten Versuchen: im Resultat aber differirt er ungeheuer von demselben. Bei den ungünstigen Ergebnissen, welche mir die größeren Rotationsgeschwindigkeiten geliefert haben, kann ich es gar nicht unternehmen, diesen Versuch nach meiner Methode zu wiederholen; der Resonator würde gewaltsam angeblasen werden.

Ein Vergleich meiner Beobachtungsergebnisse mit der Formel zeigt noch eine eigenthümliche Abweichung. Es muß nämlich das Intervall, welches die Erhöhung ausdrückt, $\frac{\gamma + k}{\gamma}$, immer etwas kleiner ausfallen als das Intervall der Erniedrigung, $\frac{\gamma}{\gamma - k}$. In meinen Versuchen ist es stets umgekehrt: die Erhöhung betrug immer mehr als die Erniedrigung. Ich kann nicht glauben, daß die geringere Intensität des tieferen Tones allein hinreicht, um diesen Unterschied zu begründen.

1) Diese Ann. Bd. LXVI, S. 321; Repertorium VIII. Akustik S. 87. *

2) Institut No. 768; Fortschr. d. Physik 1848, S. 127. *

3) Diese Ann. Bd. CXII, S. 65. *

Poggendorff's Annal. Bd. CXXX.

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchungen trägt das Doppler'sche Gesetz entweder dem Einflusse der Bewegung der Tonquelle auf die Tonhöhe noch nicht vollständig Rechnung, oder bei den durch Rotation erfolgten Bewegungen tritt noch eine andere Veränderung der Welle hinzu, welche noch nicht bekannt ist. Ich bin indess jetzt schon überzeugt, daß nicht die Rotation die großen Tonintervalle bedingt. Stimmt man z. B. den Resonator auf h_1 und hält eine c_2 Gabel ruhig darüber, so hört man deutlich c_2 klingen. Man braucht aber die Gabel nur mit mäßiger Geschwindigkeit über die Resonatoröffnung parallel mit sich hinwegzuführen, um den Ton h_1 zu hören. Das Entsprechende geschieht, wenn der Resonator auf cis_2 oder gar auf d_2 gestimmt wird.

Ich komme schließlich zur Betrachtung der Vorgänge, welche man durch eine feste Leitung hindurch beobachtet. Um zu prüfen, ob etwa die ganze Wahrnehmung, welche mich veranlaßte, die Tonveränderung als objectiv zu betrachten, auf einer Täuschung beruht habe, schraubte ich das eine Ende einer 6 Meter langen, der ganzen Länge nach mit Baumwolle umhüllten eisernen Stange fest an den Axenträger der Drehbank, welche die Gabel hielt, verstopfte beide Ohren und nahm das andere Ende der Stange, welches sich in einem benachbarten Zimmer befand, zwischen die Zähne. Wurde nun die Gabel gestrichen und gedreht, so hörte ich, ohne die Stange in den Mund zu nehmen, gar nichts. Biss ich aber auf dieselbe, so hörte ich die früher beschriebenen Stöße und eine Tonerhöhung; bei einer Gabel, der as Gabel, gleichzeitig eine Erniedrigung. Dasselbe war zu hören, wenn das freie Stabende auf einen Resonanzkasten gedrückt wurde. Auf die Natur der Stöße wurde ich aufmerksam, als ich eine Stimmgabel in einer anderen Stellung als der früher beschriebenen rotiren liefs. Herr Kieffling in Berlin hatte mir brieflich mitgetheilt, er höre die Tonerhöhung deutlich durch einen Kautschukschlauch, wenn er denselben excentrisch gegen eine Gabel richte, welche in ihrer eigenen Schwingungsebene

rotire, so daß die Rotationsaxe etwa durch die Mitte der Gabellänge geht, nicht aber, wenn er den Schlauch gerade vor dem Drehungsmittelpunkt münden lasse. Als ich diesen Versuch, den ich vollkommen bestätigt fand, an der Drehbank wiederholte, bemerkte ich, daß die Stöße bei bestimmten Stellungen der Gabeln eintraten, nämlich bei den beiden lothrechten. Ebenso zeigten alle übrige Gabeln diese Stöße in bestimmten Stellungen: die um ihre eigene Axe in der Drehbank rotirenden, wenn die beiden Schenkel lothrecht übereinander standen, die auf der verticalen Axe der Rotationsmaschine rotirenden, wenn beide Schenkel in der Längsrichtung des die Axe tragenden Brettes standen. Bei der geringsten Unsymmetrie beider Gabelhälften wird die Axe in den beiden Richtungen der Schwingungen gegen ihr Lager gedrückt. Geschieht dieser Druck in der Richtung der besten Leitung, so wird er als Stoß gehört. Die Erscheinung beruht aber auf einer verschiedenartigen Leitung in den sich berührenden festen Leitern und gehört in die Klasse der Klirrtöne. Sie ist wohl zu unterscheiden von der Weber'schen Interferenzerscheinung, welche man mit dem Resonator sehr stark hört. Die Tonveränderung ist aber gewiß ebenso zu erklären, wie die mit dem Resonator beobachtete. Es treffen Wellenzüge von verschiedener Geschwindigkeit durch die Luft auf die festen Theile der Rotationsmaschine und bringen dieselben zum Mitschwingen. Da diese nahezu parallel der Rotationsaxe laufenden Züge keine große Geschwindigkeitsdifferenz haben können, so ist das Intervall, das sie veranlassen, weit kleiner als das an den unmittelbar unter der Gabel stehenden Resonatoren beobachtete. Auch konnte ich die Tonerniedrigung gar nicht beobachten, bis ich die *as* Gabel anwandte, deren Schenkel so weit auseinander stehen, daß auch hier die Geschwindigkeit der Wellenzüge merklich differirt. Danach hätte die durch die feste Leitung wahrgenommene Erscheinung ihr akustisches Interesse verloren.

Erlangen, im Februar 1867.

X. Gang der qualitativen chemischen Analyse zur Auffindung der häufiger vorkommenden Stoffe ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium; von Emil Zettnow.

Es ist bei dieser Methode auf folgende Stoffe, die sich sämtlich in einer wässrigen Lösung befinden mögen, Rücksicht genommen:

- | | | | |
|------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| I. | 1) Bleioxyd. | 2) Quecksilberoxydul. | 3) Silberoxyd. |
| II. | 4) Kalk. | 5) Baryt. | 6) Strontian. |
| III. | 7) Ammon. | 8) Natron. | 9) Kali. |
| IV. | 10) Arsenige Säure. | | 11) Arsensäure. |
| | 12) Antimonoxyd. | | 13) Antimonsäure. |
| | 14) Zinnoxidul. | 15) Zinnoxid. | 16) Quecksilberoxyd. |
| | 17) Kupferoxyd. | | 18) Kadmiumoxyd. |
| | 19) Wismuthoxyd. | | |
| V. | 20) Eisenoxydul. | 21) Eisenoxyd. | 22) Chromoxyd. |
| | 23) Thonerde. | | |
| VI. | 24) Manganoxidul. | | 25) Magnesia. |
| | 26) Kobaltoxydul. | 27) Nickeloxydul. | |
| VII. | 28) Zinkoxyd. | | |

L

Man fügt zu der Lösung überschüssige Salzsäure und fällt durch dieselbe den größten Theil des Bleioxyd's, sämtliches Quecksilberoxydul und Silberoxyd. Nach zweimaligem Auswaschen mit kaltem Wasser übergießt man die Chlormetalle auf dem Filtrum

- a) mit kochendem Wasser und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Eine hierdurch entstehende weißse Trübung deutet auf *Bleioxyd*.
- b) mit starkem Ammon. Eine graue oder schwarze Färbung deutet auf *Quecksilberoxydul*.
- c) Zum Filtrat von b. setzt man überschüssige Salpetersäure. Ein hierdurch entstehender weißer käsiger Niederschlag beweist die Gegenwart von *Silberoxyd*.

II.

Das Filtrat von I. versetzt man hierauf mit verdünnter überschüssiger Schwefelsäure. Es fallen völlig Bleioxyd, Baryt, Strontian und der größte Theil des Kalk's. Man wäscht den Niederschlag 2 bis 3 mal mit Wasser.

a) Man schüttelt den Niederschlag mit viel kaltem Wasser einige Minuten und versetzt alsdann das Filtrat mit ziemlich viel oxalsaurem Ammon. Ein sogleich entstehender weißer starker Niederschlag deutet auf Kalk.

b) Den bei a. nicht gelösten Rückstand übergießt man mit einer durch Ammon stark alkalisch gemachten Lösung von weinsaurem Ammon, erwärmt gelinde und versetzt das Filtrat nach dem Ansäuern durch Essigsäure mit chromsaurem Kali. Die Entstehung eines gelben Niederschlages beweist die Gegenwart von Bleioxyd.

c) Den bei b. erhaltenen Rückstand kocht man nach dem Auswaschen mittelst Wassers 10 bis 15 Minuten lang mit kohlensaurem Natron, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, übergießt ihn auf dem Filtrum mit etwas Salzsäure und theilt die durchlaufende Flüssigkeit nach der Neutralisation durch Ammon in zwei Theile.

a) Den kleineren versetzt man mit ziemlich viel einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefelsaurem Strontian. Eine sogleich eintretende Trübung, die in 1 bis 2 Minuten stark wird, beweist die Gegenwart von Baryt.

β) Den größern versetzt man mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure und dem anderthalbfachen Volumen 90 Proc. Alkohol, schüttelt tüchtig, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit Wasser, verjagt den Alkohol durch Eindampfen der Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest und versetzt denselben mit Gypslösung, welche nicht augenblicklich, sondern erst noch $\frac{1}{2}$ Minute eine allmählich

stärker werdende Trübung hervorbringen darf; dieselbe deutet auf *Strontian*.

III.

Von dem bei II. erhaltenen Filtrate versetzt man etwa den vierten Theil in einem kleinen Kölbchen mit überschüssigem Barytwasser und erhitzt zum Kochen.

a) Durch den Geruch und die Reaction der entweichenden Dämpfe auf Lakmus erkennt man die Anwesenheit von *Ammon*.

b) Nach der völligen Austreibung des Ammons filtrirt man, versetzt die durchlaufende Flüssigkeit mit überschüssigem kohlen saurem Ammon und concentrirt nach dem Filtriren die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest. Ein Tropfen derselben, mittelst eines Platindrahtes in die farblose Flamme eines Bunsen'schen Brenners gebracht, färbt dieselbe

α) intensiv gelb: *Natron*.

β) violett, wenn man sie durch ein blaues Glas betrachtet: *Kali*.

IV.

Den Rest des bei II. erhaltenen Filtrates versetzt man in einem kleinen Kölbchen, dessen Hals mit einem Kork verschlossen ist, der in seiner Durchbohrung eine in eine Spitze ausgezogene Glasröhre trägt, mit reinem Zink und zündet nach einiger Zeit das entweichende Wasserstoffgas an, nachdem man um das Kölbchen ein Tuch geschlagen hat. In die Flamme hält man hierauf einen Tiegeldeckel von Porzellan und beobachtet, ob sich auf demselben Flecke absetzen. Nach einer Einwirkung von etwa 20 Minuten hat das Zink alles Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Kupfer, Kadmium und Wismuth aus der Lösung niedergeschlagen. Bei Gegenwart von Quecksilber geht die Ausfällung der Metalle nicht gut von Statten, da sich das Zink amalgamirt und von der verdünnten Salzsäure nicht mehr angegriffen wird. Wirft man jedoch in diesem Falle

einige Stücke Platinblech in das Kölbchen und erwärmt die Flüssigkeit, so ist die Ausfüllung ebenso schnell beendet, als bei Abwesenheit von Quecksilber. Die Metalle filtrirt man ab und verfährt mit dem Filtrate nach V.

A) Man hat beim Hineinhalten von kaltem Porcellan Flecke erhalten. Dieselben zeigen die Gegenwart an von Arsen und Antimon.

Ob nur eins oder beide Metalle die Flecke bilden, ferner in welchem Zustande der Oxydation sie sich befinden, erkennt man nach den gewöhnlichen Methoden.

B) Die niedergeschlagenen Metalle wäscht man mit Wasser und oxydirt sie mit Salpetersäure.

a) α) Den weissen Rückstand, der Zinn und Antimon enthält, wäscht man mit Wasser aus, übergießt ihn mit Salzsäure, erhitzt zum Kochen, gießt, falls er sich nicht völlig gelöst hat, die klare Flüssigkeit ab, bringt sie in ein Platinschälchen und legt ein Stückchen Zink hinein. Schwarze Färbung des Platins, soweit als die Flüssigkeit dasselbe bedeckt, beweist die Gegenwart von Antimon.

β) Sobald eine evidente schwarze Färbung des Platins eingetreten ist, fügt man den vorher bei α nicht gelösten, weissen Rückstand zu der Flüssigkeit in dem Platinschälchen, wartet bis die Wasserstoffentwicklung fast aufgehört hat, entfernt das Zink, welches man abspült, aus der Lösung, erhitzt dieselbe unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zum Sieden und gießt die filtrirte Lösung in überschüssiges Quecksilberchlorid. Ein entstehender weisser Niederschlag deutet auf die Anwesenheit von Zinn.

b) Zu einem kleinen Theilchen der salpetersauren Lösung der Metalloxyde setzt man Zinnchlorür. Die Entstehung eines weissen, bald grauschwarz werdenden Niederschlags deutet auf . . . Quecksilberoxyd.

c) den Rest der salpetersauren Lösung versetzt man

mit etwas Salzsäure, kocht auf und fügt überschüssige Natronlauge zu der Flüssigkeit. Den hierdurch entstandenen Niederschlag wäscht man mit Wasser aus und übergießt ihn auf dem Filtrum mit Ammon, dem man einige Tropfen Salmiak zugesetzt hat.

a) Die durchlaufende Flüssigkeit

aa) prüft man mit Ferrocyankalium auf

Kupferoxyd.

bb) versetzt man viel Natronlauge. Ein hierdurch entstehender Niederschlag, welcher weiß und gelatinös ist, deutet auf . . . *Kadmiumoxyd.*

NB. Um neben viel Kupfer sehr geringe Mengen von Kadmium nachzuweisen, scheidet man zuvor das erstere besser aus der Lösung ab. Man erhitzt dieselbe zu diesem Zwecke nach starkem Ansäuern mit Salzsäure zum Kochen und fügt nach und nach eine Lösung von unterschwefelsaurem Natron hinzu, bis die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel milchig erscheint. Hierbei wird alles Kupfer als schwarzes Schwefelkupfer abgeschieden, während alles Kadmium gelöst bleibt und nach dem Filtriren der Lösung und dem Concentriren derselben durch Natronlauge gefällt werden kann.

β) Den auf dem Filter bleibenden Rückstand übergießt man mit einigen Tropfen Salzsäure und versetzt die durchlaufende Flüssigkeit mit viel Wasser. Eine hierbei eintretende Trübung deutet auf die Gegenwart von . . . *Wismuthoxyd.*

V.

Das bei IV. erhaltene Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Salpetersäure, kocht auf und prüft

a) ein kleines Theilchen der Flüssigkeit mittelst Rhodankalium auf . . . *Eisen.*

Durch Prüfung der ursprünglichen Lösung in gewöhnlicher Weise erfährt man alsdann, ob dasselbe als Oxydul oder Oxyd sich in der Lösung befindet.

b) Den Rest der Flüssigkeit versetzt man nach der Neu-

tralisation mittelst Ammon mit überschüssigem kohlen-
saurem Baryt¹⁾, schüttelt etwa 10 Minuten lang und
filtrirt. Mit der durchlaufenden Flüssigkeit verfährt
man nach VI. Den Niederschlag übergießt man nach
dem Auswaschen mit Wasser, in einer Porcellanschale
mit verdünnter Schwefelsäure, kocht, bis alle Kohlen-
säure entwichen ist, und filtrirt. Die durchlaufende
Flüssigkeit übersättigt man mit ziemlich viel Natron-
lauge und fügt, ohne vorher zu filtriren, soviel über-
mangansaures Kali zu derselben, daß sie durch das-
selbe röthlich gefärbt erscheint, setzt dann 1 bis 2
Tropfen Salmiak hinzu, kocht auf und filtrirt. Die
durchlaufende Flüssigkeit theilt man in zwei Theile.

- a) Den einen versetzt man mit etwas essigsaurem
Bleioxyd und säuert ihn alsdann mit Essigsäure
stark an. Ein hierbei entstehender gelber Nie-
derschlag von chromsaurem Bleioxyd beweist die
Gegenwart von *Chromoxyd*.
- β) Zum andern fügt man überschüssiges Chloram-
monium und fällt dadurch *Thonerde*.

VI.

Das bei V. b) erhaltene Filtrat versetzt man mit über-
schüssiger Schwefelsäure, filtrirt und übersättigt die durch-
laufende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon. Nach ge-
lindem, einige Minuten anhaltendem Erwärmen filtrirt man
den alles Manganoxydul und den bei II. durch die Schwe-
felsäure nicht gefällten Kalk enthaltenden Niederschlag ab
und wäscht ihn aus.

- a) α) Von dem Niederschlag prüft man ein Theilchen
durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter
auf *Manganoxydul*.
- β) Den Rest desselben löst man in Salzsäure, neu-
tralisirt mit Ammon, fügt viel Salmiak, dann oxal-

1) Falls in der Flüssigkeit Phosphorsäure, Borsäure u. s. w. vorhanden
sind, fügt man vor dem Zusatz des kohlensauren Baryts eine genügende
Menge Eisenchlorid hinzu.

- saures Ammon hinzu. Ein hierdurch entstehender Niederschlag deutet auf *Kalk*.
- b) Das Filtrat versetzt man mit phosphorsaurem Natron. Ein krystallinischer Niederschlag deutet auf *Magnesia*. Man filtrirt denselben ab.
- c) Das Filtrat von b) dampft man zur Trockne ab, löst den Rückstand in etwas Salzsäure und versetzt die Flüssigkeit mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure. Ein gelber Niederschlag, der abfiltrirt wird, deutet auf *Kobaltoxydul*.
- d) Zum Filtrat von d) fügt man Natronlauge. Ein apfelgrüner Niederschlag deutet auf. . . *Nickeloxydul*.

VII.

Zur Prüfung auf Zink fällt man aus einem Theil der ursprünglichen Lösung durch Salz- und Schwefelsäure die betreffenden Körper, fügt alsdann zum Filtrat Natronlauge im Ueberschuss, kocht auf, filtrirt; die durchlaufende Flüssigkeit versetzt man mit einigen Tropfen kohlsaurem Ammon und überschüssigem Salmiak, kocht hierauf, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, und eine klare Probe der Flüssigkeit bei weiterm Kochen sich nicht mehr trübt, und filtrirt. Giebt die durchlaufende Flüssigkeit alsdann beim Versetzen mit Ferrocyankalium eine weisse Fällung oder Trübung, so deutet dieselbe auf

Zinkoxyd.

Weitere Mittheilungen über denselben Gegenstand behalte ich mir vor, verweise im Betreff der Details auf meine unter der Presse befindliche „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.“

Berlin den 6ten März 1867.

**XI. Krystallsystem und optische Verhältnisse des
ameisensauren Kadmiumoxyd-Baryts;
von A. Brio aus Charkow.**

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. LIV.)

Die krystallographische und optische Untersuchung dieser Krystalle, welche ich im physikalischen Kabinete der Wiener Universität ausgeführt habe, hat folgende Resultate ergeben.

Krystallsystem: monoklinisch.

$$a : b : c = 0,8983 : 1 : 0,5400$$

$$ac = 90^{\circ}28'$$

Beobachtete Formen: (010) , (110) , (120) , (130) ,
 (101) , $(\bar{1}01)$, (011) , (111) , $(\bar{1}11)$.

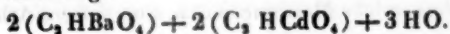
Axenschema:

$$(100) \quad ac = 136^{\circ}33'.$$

Mittlerer Hauptbrechungsquotient, wirklicher und scheinbarer Winkel der optischen Axen.

	β	AB	(AB)
Roths Glas.	1,5182,	$66^{\circ}51'$	$115^{\circ}27'$
Natrium-Flamme	1,5323,	$67^{\circ}36'$	$117^{\circ}0'$

Eine von Hrn. Bergrath, K. Ritter v. Hauer neuerlich ausgeführte Analyse ergab für diese Krystalle die Zusammensetzung:



XII. Ueber die Umwandlung von Arbeitskraft in elektrischen Strom ohne Anwendung permanenter Magnete; von W. Siemens.

(Vorläufige Anzeige aus d. Monatsber. d. K. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Januar 1867.)

Wenn man zwei parallele Drähte, welche Theile des Schließungskreises einer galvanischen Kette bilden, einander nähert oder von einander entfernt, so beobachtet man eine Schwächung oder eine Verstärkung des Stroms der Kette, je nachdem die Bewegung im Sinne der Kräfte, welche die Ströme auf einander ausüben oder im entgegengesetzten, stattfindet. Dieselbe Erscheinung tritt im verstärkten Maasse ein, wenn man die Polenden zweier Elektromagnete, deren Windungen Theile desselben Schließungskreises bilden, einander nähert oder von einander entfernt. Wird die Richtung des Stromes in dem einen Drahte im Augenblicke der größten Annäherung und Entfernung umgekehrt, wie es bei elektrodynamischen Rotationsapparaten und elektromagnetischen Maschinen auf mechanischem Wege ausgeführt wird, so tritt minhin eine dauernde Verminderung der Stromstärke der Kette ein, sobald der Apparat sich in Bewegung setzt. Diese Schwächung des Stromes der Kette durch die Gegenströme, welche durch die Bewegung im Sinne der bewegendenden Kräfte erzeugt werden, ist so bedeutend, daß sie den Grund bildet, warum elektromagnetische Kraft-Maschinen nicht mit Erfolg durch galvanische Ketten betrieben werden können. Wird eine solche Maschine durch eine äußere Arbeitskraft im entgegengesetzten Sinne gedreht, so muß der Strom der Kette dagegen durch die jetzt ihm gleich gerichteten inducirten Ströme verstärkt werden. Da diese Verstärkung des Stromes auch eine Verstärkung des Magnetismus des Elektromagnets, mithin auch eine Verstärkung des folgenden inducirten Stromes hervorbringt, so wächst der Strom

der Kette in rascher Progression bis zu einer solchen Höhe, daß man sie selbst ganz ausschalten kann, ohne eine Verminderung desselben wahrzunehmen. Unterbricht man die Drehung, so verschwindet natürlich auch der Strom und der feststehende Elektromagnet verliert seinen Magnetismus. Der geringe Grad von Magnetismus, welcher auch im weichsten Eisen stets zurückbleibt, genügt aber, um bei wieder eintretender Drehung das progressive Anwachsen des Stromes im Schließungskreise von Neuem einzuleiten. Es bedarf daher nur eines einmaligen kurzen Stromes einer Kette durch die Windungen des festen Elektromagnets, um den Apparat für alle Zeit leistungsfähig zu machen. Die Richtung des Stromes, welchen der Apparat erzeugt, ist von der Polarität des rückbleibenden Magnetismus abhängig. Ändert man dieselbe vermittelst eines kurzen entgegengesetzten Stromes durch die Windung des festen Magnets, so genügt dieß, um auch allen später durch Rotation erzeugten mächtigen Strömen die umgekehrte Richtung zu geben.

Die beschriebene Wirkung muß zwar bei jeder elektromagnetischen Maschine eintreten, die auf Anziehung und Abstosung von Elektromagneten begründet ist, deren Windungen Theile desselben Schließungskreises bilden; es bedarf aber doch besonderer Rücksichten zur Herstellung von solchen elektrodynamischen Inductoren von großer Wirkung. Der von den commutirten, gleichgerichteten Strömen umkreiste feststehende Magnet muß eine hinreichende magnetische Trägheit haben, um auch während der Stromwechsel den in ihm erzeugten höchsten Grad des Magnetismus ungeschwächt beizubehalten, und die sich gegenüberstehende Polflächen der beiden Magnete müssen so beschaffen seyn, daß der feststehende Magnet stets durch benachbartes Eisen geschlossen bleibt, während der bewegliche sich dreht. Diese Bedingungen werden am besten durch die von mir vor längerer Zeit in Vorschlag gebrachte und seitdem von mir und Anderen vielfältig benutzte Anordnung der Magnetinductoren erfüllt. Der rotirende Elek-

tromagnet besteht bei derselben aus einem um seine Axe rotirenden Eisencylinder, welcher mit zwei gegenüberstehenden, der Axe parallel laufenden, Einschnitten versehen ist, die den isolirten Umwindungsdraht aufnehmen. Die Polenden einer größeren Zahl von Stahlmagneten oder im vorliegenden Fall die Polenden des feststehenden Elektromagnetes, umfassen die Peripherie dieses Eisencylinders in seiner ganzen Länge mit möglichst geringem Zwischenraume.

Mit Hülfe einer derartig eingerichteten Maschine kann man, wenn die Verhältnisse der einzelnen Theile richtig bestimmt sind und der Commutator richtig eingestellt ist, bei hinlänglich schneller Drehung in geschlossenen Leitungskreisen von geringem außerwesentlichem Widerstande Ströme von solcher Stärke erzeugen, daß die Umwindungsdrähte der Elektromagnete durch sie in kurzer Zeit bis zu einer Temperatur erwärmt werden, bei welcher die Umspinnung der Drähte verkohlt. Bei anhaltender Benutzung der Maschine muß diese Gefahr durch Einschaltung von Widerständen oder durch Mäßigung der Drehungsgeschwindigkeit vermieden werden. Während die Leistung der magnetoelektrischen Inductoren nicht in gleichem Verhältnisse mit der Vergrößerung ihrer Dimensionen zunimmt, findet bei der beschriebenen das umgekehrte Verhältniß statt. Es hat dies darin seinen Grund, daß die Kraft der Stahlmagnete in weit geringerem Verhältniß zunimmt, als die Masse des zu ihrer Herstellung verwendeten Stahls, und daß sich die magnetische Kraft einer großen Anzahl kleiner Stahlmagnete nicht auf eine kleine Polfläche concentriren läßt, ohne die Wirkung sämtlicher Magnete bedeutend zu schwächen oder sie selbst zum Theil ganz zu entmagnetisiren. Magnetinductoren mit Stahlmagneten sind daher nicht geeignet, wo es sich um Erzeugung sehr starker andauernder Ströme handelt. Man hat es zwar schon mehrfach versucht solche kräftige magnetoelektrische Inductoren herzustellen und auch so kräftige Ströme mit ihnen erzeugt, daß sie ein intensives elektrisches Licht gaben, doch mußten diese Maschinen colossale Dimensionen erhalten, wo-

durch sie sehr kostbar wurden. Die Stahlmagnete verloren ferner bald den größten Theil ihres Magnetismus und die Maschine ihre anfängliche Kraft.

Neuerdings hat der Mechaniker Wild in Birmingham die Leistungsfähigkeit der magnetelectrischen Maschinen dadurch wesentlich erhöht, daß er zwei Magnetinductoren meiner oben beschriebenen Construction zu einer Maschine combinirte. Den einen, größeren dieser Inductoren versieht er mit einem Elektromagnet an Stelle der Stahlmagnete und verwendet den anderen zur dauernden Magnetisirung dieses Elektromagnets. Da der Elektromagnet kräftiger wird, als die Stahlmagnete, welche er ersetzt, so muß auch der erzeugte Strom durch diese Combination in mindestens gleichem Maasse verstärkt werden.

Es läßt sich leicht erkennen, daß Wild durch diese Combination die geschilderten Mängel der Stahlmagnet-Inductoren wesentlich vermindert hat. Abgesehen von der Unbequemlichkeit der gleichzeitigen Verwendung zweier Inductoren zur Erzeugung eines Stromes, bleibt sein Apparat doch immer abhängig von der unzuverlässigen Leistung der Stahlmagnete.

Der Technik sind gegenwärtig die Mittel gegeben, elektrische Ströme von unbegrenzter Stärke auf billige und bequeme Weise überall da zu erzeugen, wo Arbeitskraft disponibel ist. Diese Thatsache wird auf mehreren Gebieten derselben von wesentlicher Bedeutung werden.

XIII. *Ueber die Anwendung mit Silber belegter Gläser als Blendgläser.*

In den Monatsberichten der Berliner Akademie von 1859 S. 364 findet sich folgende Notiz von Prof. Dove:

»Die Schwächung des Lichts intensiver Lichtquellen wird in der Regel durch farbige Gläser hervorgerufen, welche

die verschiedenen Theile des Spectrums ungleich absorbiren und daher das geschwächte Licht in einer bestimmten Färbung zeigen, welche sich bei manchen der Homogenität nähert. So wünschenswerth dieß für bestimmte optische Versuche ist, so wird doch bei anderen Versuchen gerade das Entgegengesetzte verlangt. Man hat daher vielfach polarisirende Vorrichtungen angewendet, um das Sonnenlicht so zu schwächen, daß man ohne Nachtheil hineinschauen kann, und daß es dabei weiß bleibt. Eine Mittelstufe zwischen beiden stellen die Metalle dar. Da man es in seiner Gewalt hat, das Silber (über Platin habe ich keine Beobachtungen gemacht) in Lagen von verschiedener Mächtigkeit auf Glasplatten zu fixiren, so erhält man dadurch Blendgläser von jedem beliebigen Grad der Schwächung, die zugleich als Spiegel angewendet werden können und in sofern wohl zu empfehlen sind, da die blaue Färbung, die sie geben, für weiße Objecte keinen störenden Eindruck macht.»

Indem wir hier, auf Wunsch des Verfassers, diese von uns übersehene Notiz in Erinnerung bringen, müssen wir doch glauben, daß Hr. Foucault (Ann. Bd. 129, S. 649) gute Gründe gehabt habe, das umständlichere Verfahren der Versilberung des Objectives dem einfacheren Gebrauche eines ähnlichen Blendglases vorzuziehen. Muthmaßlich erträgt letzteres nicht die Hitze in der Nähe des Brennpunkts. — Hr. Le Verrier hat übrigens die Versilberung an dem 25 Centimeter im Durchmesser haltenden Objective eines Aequatoreals der Pariser Sternwarte ausführen lassen und rühmt die Wirkung derselben bei Sonnenbeobachtungen außerordentlich. Zugleich giebt er an, daß, nach einer Untersuchung des Hrn. Wolf mit seinem Spectroskop das durchgehende Licht alle Strahlen enthalte bis auf die äußersten rothen, mit denen zugleich die dunklen Wärmestrahlen zu verschwinden scheinen (*Compt. rend. LXIII, 547*). P.